

**Herstellung und Modifizierung  
maßgeschneiderter Adsorberpolymere  
für die Reinigung von Abwässern und Abluft**

von Diplom-Chemikerin

Sylvia Reinhardt

aus Berlin

Der Fakultät II

— *Mathematik und Naturwissenschaften* —

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

— Dr. rer. nat. —

vorgelegte Dissertation

Promotionsausschuss:

Berichter: Prof. Dr. G. H. Findenegg

Berichter: Prof. Dr. R. Schomäcker

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 2005

Berlin 2005

D 83



## **Abstract**

Reinhardt, Sylvia:

### **Production and modification of tailor-made adsorber polymers for the purification of waste water and exhaust air**

In an optimized production process, stable, pearl-shaped, highly-porous adsorber polymers with high specific surfaces up to  $930\text{m}^2/\text{g}$  and variable porosity were produced, which are suitable for adsorbing substances solved in water and gases. The adsorber polymers can be regenerated and hence are applicable for multiple adsorption. Adsorption polymers with large pore volumes can be used as storage media for gases, whereas the highly porous adsorber polymers can be used for the fine purification of waste water and exhaust air.

By modifying the synthesis conditions, the influence of the polymerization parameters on the specific surface, the pore volume, the pore size and the distribution of the adsorption was thoroughly surveyed. This made it possible to vary the porosity of the adsorber polymers in accordance with the field of application.

A new method was developed for the production of highly porous adsorber polymers without using the very toxic carcinogenic monochloride dimethyle ether.

In a two-stage procedure, chlorinated, highly porous adsorber polymers were created, the adsorption properties of which are comparable with commercially available adsorber polymers.

The variation of the chemical composition of the adsorber polymers with polar co-monomers will make it possible to create made-to-measure pore systems for the adsorption of different adsorptives.

The influence was analyzed of the apparative properties and the polymerization on the particle shape and size of the adsorber polymers. Due to the variable size and distribution tightness of the particles, the adsorber polymers can be utilized as solid-phase materials in the adsorptive methods of purification.

A new natural suspension stabilizer agent (yeast) with a sound environmental compatibility was used, which enables the production of adsorber polymers of a uniform round shape of the particles.

Also examined were the influence of the specific surface and the chemical modification of the polymer matrix on the thermal stability of the adsorber polymers. The thermal stability of the adsorber polymers increases mainly with a growing specific surface. Studies of the swelling effect of the adsorber polymers showed that the adsorber polymers are not suitable for the adsorption of pure organic liquids.

## **Zusammenfassung**

### **Herstellung und Modifizierung maßgeschneiderter Adsorberpolymere für die Reinigung von Abwässern und Abluft**

Es wurden stabile perlenförmige, hochporöse Adsorberpolymere mit hohen spezifischen Oberflächen bis  $930\text{m}^2/\text{g}$  und variabler Porosität in optimierten Herstellungsverfahren hergestellt, die für die Adsorption von in Wasser gelösten Inhaltsstoffen und Gasen geeignet sind. Die Adsorberpolymere sind regenerierbar und damit für die Mehrfachadsorption einsetzbar. Adsorberpolymere mit großen Porenvolumen können als Speichermedium für Gase verwendet werden, während die hochporösen Adsorberpolymere zur Feinreinigung von Abwasser und Abluft eingesetzt werden können.

Durch Variation der Synthesebedingungen wurde der Einfluss der Polymerisationsparameter auf die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen, die Porengröße und Porengrößenverteilung der Adsorberpolymere eingehend untersucht und die Möglichkeit eröffnet, die Porosität der Adsorberpolymere in Abhängigkeit von dem Einsatzgebiet zu variieren.

Es wurde ein neues Verfahren zur Herstellung hochporöser Adsorberpolymere ohne Einsatz des hochtoxischen und karzinogenen Monochlordimethylethers entwickelt. In einem zweistufigen Verfahren konnten chlorhaltige hochporöse Adsorberpolymere hergestellt werden, deren adsorptive Eigenschaften mit kommerziell erhältlichen Adsorberpolymeren vergleichbar sind.

Die Variation der chemischen Zusammensetzung der Adsorberpolymere mit polaren Comonomeren ermöglichte es, maßgeschneiderter Porensysteme für die Adsorption unterschiedlicher Adsorptive herzustellen.

Der Einfluss der apparativen Eigenschaften und der Polymerisationsbedingungen auf die Partikelform und Partikelgröße der Adsorberpolymere wurde untersucht. Durch die variable Partikelgröße enger Verteilung können die AP als Festphasenmaterialien in adsorptiven Reinigungsverfahren eingesetzt werden. Es wurde ein neuer natürlicher Suspensionsstabilisator (Hefe) eingesetzt, der eine gute Umweltverträglichkeit aufweist und es ermöglicht, Adsorberpolymere mit einheitlich runder Partikelform herzustellen.

Es wurde der Einfluss der spezifischen Oberfläche und der chemischen Modifizierung der polymeren Matrix auf die Thermostabilität der Adsorberpolymere untersucht. Die Thermostabilität der Adsorberpolymere nimmt vor allem mit steigender spezifischer Oberfläche zu.

Untersuchungen zum Quellverhalten der AP in reinen organischen Flüssigkeiten führten zur Schlussfolgerung, dass sich die Adsorberpolymere nicht zur Adsorption von reinen organischen Flüssigkeiten eignen.



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Promotionsstudentin im Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin in der Zeit von 1993-1998. Nach der Geburt meiner zwei Kinder führte ich die Arbeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. G.H. Findenegg im Stranski-Laboratorium des Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Zeit von 2001-2003 fort.

Während meiner Tätigkeit als Promotionsstudentin wurde das dieser Arbeit zugrundeliegende Vorhaben mit Mitteln der Deutschen Bundesstiftung Umwelt und der Fazit-Stiftung gefördert.

In dieser Zeit wurden die Adsorberpolymere in der Arbeitsgruppe von Frau Dr. Leistner unter Leitung von Prof. U. Koert im Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin hergestellt. Frau Dr. Leistner danke ich für die interessante Themenstellung und die Möglichkeit zur Durchführung der experimentellen Arbeiten in der Arbeitsgruppe. Ganz besonders möchte ich mich bei Frau Irmgard Felber und Frau Katrin Seidel bedanken, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen. Den Mitarbeitern in der Analytik der Humboldt-Universität zu Berlin danke ich für die schnelle Durchführung der Elementaranalysen an der großen Anzahl hergestellter AP.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen an den Adsorberpolymeren und geordneten mesoporösen Silika-Materialien wurden während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. G.H. Findenegg im Stranski-Laboratorium des Instituts für Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Bei Herrn Findenegg möchte ich mich ausdrücklich dafür bedanken, dass ich die Untersuchungen zur Gasadsorption an den AP durchführen konnte. Weiterhin möchte ich mich für die Unterstützung bei der Vollendung dieser Arbeit herzlichst bedanken. Allen Institutsmitgliedern und ganz besonders Frau Ingke Ketelsen und Gabi Hedecke möchte ich meinen Dank aussprechen. Das angenehme Arbeitsklima im Stranski-Labor hat ganz wesentlich dazu beigetragen, die Arbeit und die Bedürfnisse meiner Familie unter einen Hut zu bekommen.

Herrn Prof. R. Schomäcker danke ich für die Übernahme des Koreferats und die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe im Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin weiterführende Adsorptionsmessungen mit  $N_2$  an den AP durchführen zu können.

Meinen Dank gilt auch Frau Heike Schröder vom An-Institut der Technischen Fachhochschulen Berlin für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche kurz nach der Herstellung der AP und besonders Herrn Dr. K.-H. Radecke für die wissenschaftlichen Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

Den Mitarbeitern im Institut für Chemie der Technischen Universität Szczecin danke ich für die thermogravimetrischen Untersuchungen an den AP und Herrn Wojciech Slusarczyk für die Mitarbeit bei der Durchführung der Phenoladsorption an den AP während meiner Schwangerschaft.

Herrn Prof. Dr. G. Lukowski danke ich für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe im Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin Untersuchungen zur Partikelgrößenverteilung durchzuführen.

Mein Dank gilt auch Frau Dr. Grundke in dem damals von Prof. H.-J. Jacobasch geleiteten Institut für Polymerforschung Dresden für die Möglichkeit, das Quellverhalten der AP zu charakterisieren.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die oft die Betreuung meiner Kinder übernahmen und bei meiner Schwester, die immer ein offenes Ohr für mich hat.

Die Arbeit hätte ich nicht vollendet, wenn da nicht zwei kleine Geister gewesen wären, für die sich jeder Aufwand lohnt. Euch beiden, Nana und Yuna gilt mein größter Dank, dafür, dass ihr so viel Nachsicht mit eurer Mutter habt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Methoden</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen zur Herstellung der AP in Suspensionspolymerisation . . . . .	5
2.1.1	Wahl und Konzentration des Suspensionsstabilisators . . . . .	7
2.1.2	Wahl des radikalischen Initiators . . . . .	8
2.1.3	Wahl der Porogene und Porogenmischungen nach ihren physikalischen Eigenschaften . . . . .	8
2.1.4	Polymerisation unter Thetabedingungen . . . . .	15
2.2	Grundlagen der Nachvernetzung der AP . . . . .	16
2.3	Grundlagen der Charakterisierung der AP . . . . .	17
2.3.1	Quellverhalten- Charakterisierung mit Kapillarsteighöhenverfahren . .	18
2.3.2	Porenstruktur . . . . .	19
2.3.2.1	Spezifische Oberfläche . . . . .	20
2.3.2.3	Porenradius und Porengrößenverteilung . . . . .	21
2.3.3	Bestimmung der Jodzahl als empirische Methode zur Einschätzung der spezifischen Oberfläche von Kohlen . . . . .	23
2.3.4	weitere Adsorptionsisothermen . . . . .	24
2.3.4.1	Freundlich- und Langmuir -Isotherme . . . . .	24
2.3.4.2	Henry-Isotherme und der Henry-Koeffizient $He_a$ . . . . .	27
2.3.4.3	Polarisierbarkeit der Adsorptive . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Experimentelles und Ergebnisse</b>	<b>29</b>
3.1	Herstellung der AP . . . . .	32
3.1.1	Einfluss der Polymerisationsbedingungen in der Suspensionspolymerisation auf die spezifische Oberfläche latent poröser AP ( $AP_{lat}$ ) . . . . .	33
3.1.1.1	Löslichkeitsparameter und relative Dielektrizitätszahl der Porogene . . . . .	33
3.1.1.2	Polymerisation unter Thetabedingungen ( $AP_{Theta}$ ) . . . . .	36

3.1.1.3	Zusammenfassung . . . . .	38
3.1.2	Variation der chemischen Struktur der AP in der Suspensionspolymerisation . . . . .	39
3.1.2.1	Polymerisation in Gegenwart von Tetrachlormethan (AP <sub>Tetra</sub> und Styren-DVB-EVB-CP <sub>Tetra</sub> ) und 1,2-Dichlorethan (AP <sub>Dicl</sub> und Styren-DVB-EVB-CP <sub>Dicl</sub> ) . . . . .	40
3.1.2.2	Polymerisation in Gegenwart von Trichlorethylen (Styren-DVB-EVB-CP <sub>3Cl</sub> ) und Tetrachlorethylen (Styren-DVB-EVB-CP <sub>4Cl</sub> ) . . . . .	48
3.1.2.3	Copolymerisation mit p-Chlorstyren (AP <sub>P-Cl</sub> ) und N-Phenylmaleimid (AP <sub>NPMI</sub> ) . . . . .	52
3.1.2.4	Zusammenfassung . . . . .	55
3.1.3	Chloralkylierung und Nachvernetzung der AP (A-CP → N-CP) . . .	57
3.1.3.1	Chloralkylierung gering vernetzter AP <sub>Sty</sub> , gering vernetzter chlorhaltiger Styren-DVB-EVB-CP <sub>Tetra</sub> und hochporöser chlorhaltiger AP <sub>Tetra</sub> . . . . .	58
3.1.3.2	Nachvernetzung hochporöser chlorhaltiger AP <sub>Tetra</sub> . . . .	60
3.1.3.3	Zusammenfassung . . . . .	62
3.2	Charakterisierung der Struktur und Eigenschaften der AP . . . . .	64
3.2.1	Einfluss der Polymerisationsbedingungen in der Suspensionspolymerisation auf die Partikelform, Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung . . . . .	64
3.2.1.1	Form des Rührreaktors und Rührgeschwindigkeit . . . .	65
3.2.1.2	Suspensionsstabilisator . . . . .	67
3.2.1.3	Zusammenfassung . . . . .	72
3.2.2	Porenstruktur . . . . .	73
3.2.2.1	Zusammenfassung . . . . .	84
3.2.3	Thermostabilität . . . . .	86
3.2.3.1	Zusammenfassung . . . . .	91
3.3	Adsorption von reinen organischen Flüssigkeiten, gelösten Stoffen aus wässriger Lösung und reinen Gasen . . . . .	92
3.3.1	Adsorption von reinen organischen Flüssigkeiten und Quellung der AP	92
3.3.1.1	Zusammenfassung . . . . .	95

3.3.2	Adsorption von Jod aus wässriger Lösung . . . . .	96
3.3.2.1	<i>Zusammenfassung</i> . . . . .	99
3.3.3	Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung . . . . .	100
3.3.3.1	Auswertung mit dem Freundlich-Modell . . . . .	102
3.3.3.2	Einfluss der Temperatur auf die Adsorption von Phenol . . .	106
3.3.3.3	<i>Zusammenfassung</i> . . . . .	108
3.3.4	Adsorption von reinen Gasen ( $N_2$ , $CHF_3$ , $C_2F_6$ und $SF_6$ ) in den AP im Vergleich zu Silikagelen (SBA-15 und SBA-15-HMDS) . . . .	109
3.3.4.1	kritische Hysteresetemperatur von $CHF_3$ und $C_2F_6$ in dem Porensystem der AP und Silikagele . . . . .	115
3.3.4.2	Speicherkapazität der AP und Silikagele bei vollständiger Porenfüllung . . . . .	119
3.3.4.3	Adsorptionskapazität der AP und Silikagele; Auswertung mit dem Freundlich-Modell . . . . .	118
3.3.4.4	$He_a$ der Adsorption der Gase bei geringer Beladung . . . .	121
3.3.4.5	Einfluss der Polarisierbarkeit $\alpha$ der Adsorptive auf $He_a$ . . .	129
3.3.4.6	Stabilität der Porenstruktur der AP nach mehrfach durchgeführten Adsorptionsversuchen . . . . .	131
3.3.4.7	<i>Zusammenfassung</i> . . . . .	132
<b>4</b>	<b>Schlussbetrachtung und Ausblick</b>	<b>134</b>
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>138</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>143</b>
6.1	Anhang 1 . . . . .	143
6.1.1	Standard-Polymerisation für die Herstellung der AP . . . . .	143
6.1.2	Tabellen zur Herstellung der AP. . . . .	143
6.1.2.1	$AP_{lat}$ . . . . .	143
6.1.2.2	$AP_{Theta}$ . . . . .	145
6.1.2.3	$AP_{Tetra}$ . . . . .	146
6.1.2.4	Styren-DVB-EVB- $CP_{Tetra}$ . . . . .	148
6.1.2.5	Styren-DVB-EVB- $CP_{Dicl}$ und $AP_{Dicl}$ . . . . .	150
6.1.2.6	$AP_{Sty}$ und Styren-DVB-EVB- $CP_{3/4Cl}$ . . . . .	151

6.1.3	Tabellen zur Copolymerisation . . . . .	153
6.1.3.1	AP <sub>p-Cl</sub> . . . . .	153
6.1.3.2	AP <sub>NPMI</sub> . . . . .	154
6.2	Anhang 2 . . . . .	155
6.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Friedel-Crafts-Alkylierung . . . .	155
6.2.2	Tabellen zur Chloralkylierung und Nachvernetzung der AP (A-CP) . .	155
6.2.2.1	mit Tetrachlormethan . . . . .	155
6.2.2.2	mit 1,2-Dichlorethylen, Trichlorethylen, Tetrachlorethylen . .	156
6.2.2.3	Nachvernetzung hochporöser chlorhaltiger AP <sub>Tetra</sub> . . . .	157
6.3	Anhang 3 . . . . .	158
6.3.1	Tabelle zur Variation der Partikelgröße der AP . . . . .	158
6.3.2	AP <sub>Theta</sub> , AP <sub>lat</sub> und AP <sub>Tetra</sub> . . . . .	160
6.3.3	A-CP, N-CP und Festphasenmaterial (SM) . . . . .	161
6.3.4	Abbildungen zur Partikelgröße der A-CP, N-CP und SM . . . . .	161
6.4	Anhang 4 . . . . .	163
6.4.1	Tabellen zur Porenstruktur der AP . . . . .	163
6.4.2	Abbildungen zur Porenstruktur . . . . .	168
6.5	Anhang 5 . . . . .	176
6.5.1	Tabellen zur Adsorption von Jod und Phenol aus wässriger Lösung . .	176
6.5.1.1	Jod . . . . .	176
6.5.1.2	Phenol . . . . .	178
6.5.2	Abbildungen zur Phenoladsorption . . . . .	183
6.6	Anhang 6 . . . . .	186
6.6.1	Tabellen und Abbildungen zur Adsorption von Gasen an AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS . . . . .	186
6.6.1.1	He <sub>a</sub> der Adsorptionsisothermen von N <sub>2</sub> . . . . .	186
6.6.1.2	Adsorptionsisothermen von CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> und SF <sub>6</sub> . . . . .	189
6.6.1.3	K <sub>F</sub> <sup>g</sup> und He <sub>a</sub> der Adsorptionsisothermen von CHF <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> und SF <sub>6</sub> . . . . .	191

6.6.2	Tabellen zur Adsorption verschiedener Gase an Kohlen und Zeolithen (Werte aus Literatur) . . . . .	192
6.6.3	Abbildungen zum $\text{He}_a$ der Adsorptionsisothermen verschiedener Gase an Adsorbentien . . . . .	196
6.7	Anhang 7 . . . . .	200
<b>7</b>	<b>Symbolverzeichnis . . . . .</b>	<b>202</b>
<b>8</b>	<b>Strukturverzeichnis . . . . .</b>	<b>206</b>

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Reine Luft und sauberes Wasser zählen zu den wichtigsten Ressourcen in Natur und Umwelt, wie auch in der Chemie- und Verfahrenstechnik. Die Umwelttechnologie hat zur Aufgabe, diese Ressourcen zu erhalten und zu verbessern. In vielen Produktions- und Gebrauchsprozessen fallen jedoch stark kontaminierte Abwässer bzw. kontaminierte Abluft an. Für die Eliminierung der Verunreinigungen ist eine Reihe von technischen Verfahren bekannt, deren Weiterentwicklung infolge steigender Anforderungen jedoch nötig ist.

Zu den Abscheidungsverfahren für gasförmige, in Wasser gelöste und reine Schadstoffe gehören katalytische, biologische und adsorptive Reinigungsmethoden /Yang (1997), Knaebel (1995, 1999), Markmann (1998)/. Die Wasserreinigung mit Hilfe der Adsorption ist ein Verfahren des technischen Umweltschutzes, dessen Weiterentwicklung und Optimierung von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert wird /DBU/. Zu den wichtigsten Adsorptionsmitteln zählen Aktivkohle, Aluminiumoxid, Silikagele und Ionenaustauscher / Shim (2003), Do (2003), Schueller (2001), Zhang (2001), Ryu (2002), Radeke (1993), Teng (1998), Ocakoglu (2003), Dunne (1996), Groen (2002), Cao (2001)/. Für die Behandlung von Abwässern und Abluftströmen mit überwiegend nicht-ionogener Belastung ist der Einsatz von Aktivkohle häufig nicht angezeigt, da gerade im Falle hoher Konzentrationen von organischen Schadstoffen die Adsorptionsfähigkeit irreversibel beeinflusst wird. Dadurch wird eine Regenerierung bzw. ein Recycling von Wertstoffen aufgrund gestörter Strukturen im Aktivkohlegerüst stark eingeschränkt. Dies wiederum führt zu Entsorgungsproblemen für verbrauchte Aktivkohle.

Perlenförmige Adsorberpolymere (AP) werden alternativ zur Aktivkohle bei der Aufarbeitung von Abwasser- und Abluftströmen in der chemischen, biotechnologischen und pharmazeutischen Industrie eingesetzt. Diese AP sind hochporöse Materialien mit einer großen spezifischen Oberfläche, die eine Reihe von Vorteilen gegenüber guten Wasserreinigungskohlen aufweisen /König (1991), Radeke (1990) Rexwinkel (1999), Wagner (2001), Schueller (2001), Bautista (2002)/:

- größere Adsorptionskapazität im Bereich hoher Schadstoffkonzentrationen
- bessere Regenerierbarkeit (geringerer Energieaufwand als bei Aktivkohle)
- bessere mechanische und chemische Stabilität
- effektives und energie günstiges Recycling der adsorbierten Stoffe.

Ist die Adsorptionskapazität der eingesetzten AP erschöpft, können sie nach bekannten Verfahren regeneriert werden. Beispielsweise können die adsorbierten Stoffe thermisch entfernt werden, mit Hilfe von Wasserdampf oder auch durch Anwendung von Ultraschall /Schueller (2001)/.

In der Technik werden AP nach einem einstufigen oder zweistufigen Verfahren hergestellt. Das einstufige Verfahren liefert niedrig- bis mittelporöse Materialien, die sogenannten latent-porösen AP<sub>lat</sub>



(Lewatit EP61 siehe Tab.1.1 und Abb.1 (Abschnitt 8) mit spezifischen Oberflächen von 300-600 m<sup>2</sup>/g. Sie werden im allgemeinen durch Suspensionspolymerisation von Divinylbenzen (DVB, Vernetzer) und Ethylvinylbenzen (EVB) in Gegenwart inerter Stoffe hergestellt. Der Begriff „*latent poröse AP*“ wird in der Patentliteratur für solche AP verwendet, die in Gegenwart von inerten Stoffen (Porogenen) hergestellt wurden. Die Porogene werden nach der Polymerisation aus dem Polymeren entfernt und sind zusammen mit dem Anteil an DVB für den Grad der Porosität der AP<sub>lat</sub> verantwortlich /Santora (2001), Yang (2000), Horak (1996), Arshady (1992), Svec (1996), Chambers (1998), Dowding (2000)/.

Das zweistufige Verfahren liefert die hochporösen Materialien N-CP (Lewatit EP63, siehe Tab.1.1 und Abb.3 (Abschnitt 8)) mit spezifischen Oberflächen von 800-1200 m<sup>2</sup>/g. In der ersten Stufe wird Styren mit geringen Mengen von DVB (2-8%) ohne Zusatz inerter Stoffe durch eine Suspensionspolymerisation copolymerisiert /Yang (1991), Vivaldo-Lima(1997), Alesso (2001), Yan (1998), Rana (2001)/. Im Ergebnis der ersten Stufe erhält man unlösliche, feste perlförmige Styren-Divinylbenzen-Ethylvinylbenzen-Copolymere (AP<sub>Sty</sub>), die in der zweiten Stufe mit Monochlordimethylether nachvernetzt werden. Monochlordimethylether wird in situ aus HCl, CH<sub>3</sub>OH und H<sub>2</sub>C=O gebildet, wobei auch kleine Mengen Bis(chlormethyl)ether entstehen. Ein Nachteil des zweistufigen Verfahrens besteht darin, dass für die Chlormethylierung und Nachvernetzung die Verwendung des hochtoxischen und karzinogenen Monochlordimethylethers unumgänglich ist. /Guyot (1982), Schaaf (1984), Schwachula (1978), Aiken (1979), Pozniak (1980), Pozniak (1983), DD 292850 (1991); EP 388140 (1990); DD 249703 (1987); DD 249274 (1987); DD 249193 (1987)/. Anknüpfend an diese Untersuchungen stellten Li, Stöver und Zheng einheitlich geformte modifizierte AP in einem zweistufigen Verfahren her, in dem in der ersten Stufe der Kern der Partikel mit 55-80%igem Divinylbenzen ohne Anwesenheit eines Stabilisators gebildet wurde. In der zweiten Stufe wurde der DVB-Kern des Partikels mit einer Schale aus ausgewählten Monomeren mit funktionellen Gruppen in Gegenwart von geeigneten Lösungsmitteln umgeben. Die Porosität wird durch die Wahl der Monomere und der Lösungsmittel gesteuert. Die Kern-Schale-AP haben spezifische Oberflächen von 242-508m<sup>2</sup>/g /Li (2000), Zheng (2002)/.

Die kommerziell erhältlichen mittelporösen und hochporösen Materialien (AP<sub>com</sub>) werden besonders zur Entfernung von organischen Schadstoffen, wie z.B. Phenolderivaten, chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Nitroverbindungen aus industriellen Abwässern eingesetzt (Tab. 1.1).

**Tab.1.1 :** Spezifische Oberfläche S, Porenweite w<sub>p</sub>, Porenvolumen V<sub>p</sub> und Hersteller einiger AP<sub>com</sub>

AP <sub>com</sub>	S (m <sup>2</sup> /g)	w <sub>p</sub> (nm)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Hersteller
<b>mittelporöse AP</b>				
Lewatit EP60	330	2-3	0,5 - 0,7	Bayer AG
Lewatit EP61	470	1-2	0,4 - 0,6	Bayer AG
Amberlite XAD-1	100	20	0,69	Rohm und Haas
Amberlite XAD-2	300	9	0,69	Rohm und Haas
<b>hochporöse AP</b>				
Lewatit EP63 (Y77)	>1110	<1	0,2 - 0,3	Bayer AG
Amberlite XAD-4	745	5,1	0,99	Rohm und Haas

Um das Einsatzgebiet der AP in der chemischen und pharmazeutischen Industrie zu erweitern, werden Untersuchungen zur chemischen Modifizierung der polymeren Matrix der AP und die Möglichkeit zur Variation der Porosität der AP erforderlich.

### Aufgabenstellung

Im Rahmen des Förderprogramms der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) zum Schutz der Umwelt bestand das Ziel der Arbeit darin, die Herstellung der Adsorberpolymere (AP) umweltverträglicher zu gestalten, sie zu optimieren und hochporöse AP mit großen spezifischen Oberflächen und ausgeprägten Adsorptionskapazitäten für organische Substanzen aus wässriger Lösung und aus der Gasphase herzustellen.

#### Konkrete Zielsetzungen der Arbeit waren:

- Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung hochporöser AP ohne Einsatz des hochtoxischen und karzinogenen Monochlordimethylethers.
- Untersuchungen zum Einfluss der physikalischen Eigenschaften der Porogene und der Polymerisationsbedingungen auf die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen, die Porengröße und Porengrößenverteilung der AP durch Variation der Synthesebedingungen. Entwicklung eines Modells zur Einschätzung der spezifischen Oberfläche und Porosität der AP vor ihrer Herstellung.
- Variation der chemischen Zusammensetzung der polymeren Matrix der AP durch Einführung polaren Gruppen. Untersuchungen zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung der AP auf die spezifische Oberfläche und Porenstruktur der AP.
- Herstellung von AP mit einheitlich runder Partikelform. Untersuchungen zum Einfluss der apparativen Eigenschaften und der Polymerisationsbedingungen auf die Partikelform und Partikelgröße der AP. Variation der Suspensionsstabilisatoren und Suche nach natürlichen Suspensionsstabilisatoren, die eine gute Umweltverträglichkeit aufweisen.
- Untersuchungen zum Einfluss der Porenstruktur und der chemischen Zusammensetzung der polymeren Matrix auf die Thermostabilität.
- Der Einfluss der spezifischen Oberfläche, der Porenstruktur, der chemischen Modifizierung der polymeren Matrix und der Partikelgröße der AP auf das Quellverhalten und die Adsorptionskapazität der AP für ausgewählte Adsorptive soll untersucht werden.

Die neuen, maßgeschneiderten Adsorberpolymere sollen in der Reinigung von Abwässern und Abluft eingesetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die experimentellen Arbeiten und Ergebnisse in drei Abschnitte geteilt.

Im **ersten Abschnitt** (Abschnitt 3.1) wird die Herstellung der AP in der Suspensionspolymerisation (Abschnitt 3.1.1) , die Modifizierung der chemischen Zusammensetzung der AP (Abschnitt 3.1.2) und

die Herstellung hochporöser AP durch Chlormethylierung und Nachvernetzung (Abschnitt 3.1.3) beschrieben. Die experimentellen Arbeiten zur Herstellung der AP wurden im Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Die **chemische Zusammensetzung** der AP wurde mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelt.

Im **zweiten Abschnitt** (Abschnitt 3.2) wird die Charakterisierung der Porenstruktur (spezifische Oberfläche, Porengröße und Porengrößenverteilung), die Temperaturbeständigkeit und die Partikelgrößenverteilung der AP beschrieben. Die Bestimmung der **spezifischen Oberfläche, der Porengröße und Porengrößenverteilung** der hergestellten AP (Abschnitt 3.2.2) erfolgte durch Messung der Adsorptionsisothermen von  $N_2$  bei 77K und Auswertung nach der BET-Methode und der BJH-Methode. Die Messungen wurden mit der Sorptionsapparatur ASAP 2000 in Zusammenarbeit mit dem An-Institut der Technischen Fachhochschulen Berlin sowie mit der Sorptionsapparatur (Gemini 2375) im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Die Ermittlung der **Temperaturbeständigkeit** der AP (Abschnitt 3.2.3) erfolgte mit Hilfe thermogravimetrischer Untersuchungen (TGA) in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemie der Technischen Universität Szczecin. Weiterhin wurden an ausgewählten AP Untersuchungen zur **Partikelgrößenverteilung** (Abschnitt 3.2.1) im Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin und in Zusammenarbeit mit Fa. Coulter durchgeführt.

Im **dritten Abschnitt** (Abschnitt 3.3) wird das **Quell- und Adsorptionsverhalten** der AP untersucht. Das Quellverhalten der AP (Abschnitt 3.3.1) wurde in gemahlenen und ungemahlenen Zustand mit Toluol und einer Auswahl weiterer reiner organischer Lösungsmittel im Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin und im Institut für Polymerforschung Dresden studiert. Das **Adsorptionsverhalten** der AP wurde durch Adsorption von **Jod** (Abschnitt 3.3.2) und **Phenol** (Abschnitt 3.3.3) aus wässriger Lösung im Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemie der Technischen Universität Szczecin untersucht. Anschließend wurden Untersuchungen zur **Gasadsorption** (Abschnitt 3.3.4) mit  $N_2$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  im Stranski-Laboratorium für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

In dieser Arbeit wurden in einem optimierten Herstellungsverfahren stabile perlenförmige, hochporöse AP mit großen spezifischen Oberflächen und variabler Porosität hergestellt, die für die Adsorption von in Wasser gelösten Inhaltsstoffen und Gasen geeignet sind. Die AP sind regenerierbar und damit für die Mehrfachadsorption einsetzbar. Die AP mit großen Porenvolumen können als Speichermedium für Gase verwendet werden, während die hochporösen AP zur Feinreinigung von Abwässern und Abluft eingesetzt werden können.

## 2 Grundlagen und Methoden

### 2.1 Grundlagen zur Herstellung der AP in Suspensionspolymerisation

Bei der Herstellung vernetzter perlenförmiger Copolymere ist es von Vorteil, regelmäßig geformte Partikel mit einheitlicher Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Es gibt verschiedene heterogene Polymerisationstechniken um perlenförmige Polymere herzustellen, wie die Emulsionspolymerisation, die Dispersionspolymerisation und Suspensionspolymerisation /Horak (1996), Arshady (1992)/.

Eine Unterteilung der Polymerisationsverfahren erfolgt nach vier Kriterien /Lagaly (1997), El-Aasser (1990), Crouchen (1990), Arshady (1992), Piskin (1995):

- Ausgangszustand der Polymerisationsmischung
- Kinetik der Polymerisation
- Mechanismus der Teilchenbildung
- Partikelform und Partikelgröße der Polymere

Die Emulsionspolymerisation und Suspensionspolymerisation zählen zu den klassischen Polymerisationsverfahren zur Darstellung runder Polymerpartikel. Die größeren Polymerpartikel ( $>15\mu\text{m}$ ) werden durch die Suspensionspolymerisation erhalten, während sehr kleine Partikel ( $0,1\text{--}2\mu\text{m}$ ) durch die Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Polymerperlen mit einer Größe von  $0,1\text{--}15\mu\text{m}$  können durch die Dispersionspolymerisation hergestellt werden.

In der Emulsionspolymerisation wird eine sehr kleine Konzentration an wasserunlöslichen Monomeren in Wasser als kontinuierliche Phase unter Zusatz von Emulgatoren und eines Initiators polymerisiert. Die Polymerisation der Monomere kann in der wässrigen Phase, in den gebildeten Mizellen, in den Monomertröpfchen oder an der Grenzfläche zwischen der Wasser- und Ölphase stattfinden /Elias (1992)/.

In der Dispersionspolymerisation werden im Dispersionsmittel gut lösliche Monomere sowie lösliche amphiphile Polymere oder Polyelektrolyte als Stabilisatoren eingesetzt. Nach der Initiierung bilden sich im Dispersionsmittel unlösliche Polymermoleküle, deren Größe im Verlauf der Polymerisation anwächst /Okubo (1996), Fengler (1995), Hunkeler (1994), Avela (1990), Poersch-Panke (1993)/.

Bei der Herstellung der AP hat sich die Suspensionspolymerisation als besonders vorteilhaft erwiesen /Svec (1996), Chambers (1998)/. In den folgenden Abschnitten werden aus der Patentliteratur Erfahrungen zur Variation der Polymerisationsbedingungen in der Suspensionspolymerisation zur Darstellung der AP beschrieben, wie z.B. die Initiierung der radikalischen Suspensionspolymerisation durch Wahl eines geeigneten Initiators und die Stabilisierung der Suspensionspolymerisation mit geeigneten

Suspensionsstabilisatoren. Bei der Darstellung hochporöser AP spielt auch die Wahl geeigneter Porogene und Porogenmischungen eine entscheidende Rolle /Yang (1991), Vivaldo-Lima(1997), Dowding (2000)/. Bei der typischen Öl-in-Wasser (O/W) Suspensionspolymerisation wird das flüssige Monomere zusammen mit einem wasserunlöslichen radikalischen Initiator in Wasser, in dem es schwer oder nicht löslich ist, durch intensives Rühren fein zerteilt. Unter Temperaturerhöhung findet eine radikalische Fällungspolymerisation innerhalb der Suspensionströpfchen statt /Jo (1996), Coutinho (1997)/. Wasserlösliche Monomere können in einer Wasser-in-Öl (W/O oder inversen) Suspensionspolymerisation polymerisiert werden. Als flüssige Phase werden mit dem Monomeren nicht mischbare, unpolare Kohlenwasserstoffe eingesetzt /Benda (1997), Wang (1997)/.

Die Suspensionspolymerisation kann in drei Reaktionsschritte eingeteilt werden:

1. Tröpfchenbildungsphase.
2. Phase der Polymerisation bis zum Erreichen des Gelpunktes, eines hochviskosen Zustands der Monomertröpfchen, an dem sich die Teilchengröße der AP nicht mehr ändert (Partikel Identity Point (PIP))
3. Polymerisieren der gelartigen Polymertröpfchen mit den noch in dem Tröpfchen vorhandenen Monomeren bis zum vollständigen Umsatz

In der Tröpfchenbildungsphase wird die Monomer-Flüssigkeit durch starkes Rühren in Tröpfchen zerteilt, deren Größe und Form von den apparativen Bedingungen, speziell der Form des Rührkessels und des Rührers, sowie den Polymerisationsbedingungen, speziell der Rührgeschwindigkeit, abhängen /Erbay(1992)/. Durch Koaleszenz- und Zerteilungsvorgänge wird die äußere Oberfläche der Monomertröpfchen verändert. Durch den Zusatz eines Suspensionsstabilisators wird die Grenzflächenspannung zwischen dem Monomeren und der Wasserphase herabgesetzt /Gerrens (1981), Yang (2000)/. In der zweiten und am Anfang der dritten Phase ist die Möglichkeit der interpartikulären Reaktion klebriger Polymerteilchen, die zur Agglomeration der Polymerteilchen führt, besonders hoch. Die Viskosität der Monomertröpfchen wächst, bis ein hochviskoser Zustand erreicht ist. Bei Fortführung der Polymerisation verfestigt sich das gelartige Monomertröpfchen zu einem festen Polymerpartikel. Gleichzeitig erhöht sich die Dichte der Monomertröpfchen mit dem Grad der Polymerisation. Dadurch erhöht sich der Unterschied in der Dichte zwischen der organischen Phase und der wässrigen Phase. Im Suspensionsverhalten des dispergierten Kugelchen-Systems besteht somit ein starker Unterschied zwischen der anfänglichen und der späteren Phase der Suspensionspolymerisation. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Dichte im wässrigen Medium zu verändern, wie z.B. durch Zugabe eines anorganischen Salzes hoher Konzentration der Alkali- und Erdalkalimetalle oder Ammoniumsalze oder auch durch Zugabe von Saccharose oder Glycerin /EP 0271922 (1988)/.

### 2.1.1 Wahl und Konzentration des Suspensionsstabilisators

Der Suspensionsstabilisator hat die Aufgabe, die gebildeten Monomertröpfchen so schnell wie möglich vor dem Koaleszieren zu schützen. Der Stabilisator soll in der wässrigen Phase besser als in der organischen Phase löslich und unter den gegebenen Reaktionsbedingungen stabil und inert sein. Die Molekülgruppen des Stabilisators sollten mit der organischen Phase wechselwirken, aliphatische Monomere mit Alkyl-Gruppen im Stabilisatormolekül und aromatische Monomere mit Aryl-Gruppen. Der Stabilisator muss so schnell wie möglich aus der wässrigen Phase an die Grenzschicht zwischen der organischen und wässrigen Phase heran diffundieren und durch Adsorption an der Wasser/Öl-Grenzfläche einen Schutzfilm bilden, indem ihre hydrophoben Gruppen zur unpolaren Oberfläche der organischen Phase und die hydrophilen Gruppen zur wässrigen Phase gerichtet sind. Daher ist dieser Diffusionsprozess von großer Bedeutung für die Wirkungsweise des Stabilisators.

In der Literatur und in Patentschriften wird eine Vielzahl von Suspensionsstabilisatoren erwähnt.

Die Suspensionsstabilisatoren, wie sie allgemein bei der Suspensionspolymerisation von Vinylmonomeren in einem wässrigen Medium verwendet werden, können grob in zwei Arten unterteilt werden:

- in den wasserlöslichen, makromolekularen Schutzkolloid-Typ und
- in den Dispersionsmittel-Typ, welcher sich aus einem schwer wasserlöslichen, anorganischen Salz und einem oberflächenaktiven Mittel zusammensetzt.

In dieser Arbeit werden Suspensionsstabilisatoren des ersteren Typs verwendet. Zu ihnen zählen vor allem wasserlösliche hochmolekulare Naturstoffe, wie z.B. Tragan, Pektine, Natriumalginat, Gelatine, Cholesterin, Saponin, Sojabohnenlecithin und Polysaccharide, die wegen ihrer Umweltverträglichkeit besondere Aufmerksamkeit verdienen /EP 0042192 (1981), EP 0051210 (1982)/, sowie wasserlösliche hochmolekulare synthetische Suspensionsstabilisatoren mit hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften, wie z.B. Polyvinylalkohol, Alkalisalze der Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure sowie Copolymerisate der Acrylsäure mit wasserlöslichen Komponenten, wie z.B. das Natriumsalz des Copolymerisates aus Methacrylsäuremethylester und Methacrylsäure /EP 0271922 (1988)/.

Die Verwendung von Suspensionsstabilisatoren kann zur Einarbeitung eines Suspensionsstabilisators in Polymerkügelchen führen und nachteilige Wirkungen verursachen, wie etwa eine Herabsetzung der Wärmebeständigkeit und der Transparenz. Deshalb spielt die Konzentration des eingesetzten Suspensionsstabilisators auch eine große Rolle /Cooper (1999)/. In der Technik werden vorzugsweise makromolekulare Suspensionsstabilisatoren im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf die wässrige Phase eingesetzt. Eine Überschreitung des optimalen Konzentrationsbereiches kann unter Umständen zur Bildung von sehr feinen Emulsionspolymerisat führen, wodurch sich die Ausbeute an Perlpolymerisat verringert. Wird der Konzentrationsbereich unterschritten, ist eine sichere Inhibierung der Koaleszenz der Monomertröpfchen nicht mehr gewährleistet; der Umsatz an Perlpolymerisat wird um den Anteil der agglomerierten Polymerteilchen verringert /Yang (2000)/.

### 2.1.2 Wahl des radikalischen Initiators

Auf Grund der leichten thermischen Spaltbarkeit unter Radikalbildung eignen sich Azoverbindungen sehr gut zur Initiierung von Radikalkettenreaktionen in der Suspensionspolymerisation und Fällungspolymerisation /Li (1998), Naka (1991)/. Beim thermischen Zerfall von Azoverbindungen werden jedoch nicht nur Radikale, sondern auch Stickstoff gebildet, wodurch sie auch als Treibmittel oder Porogen bei der Herstellung vernetzter, partikelförmiger Polymerisate mit poröser Struktur eingesetzt werden können. Geeignete Azoverbindungen zur Darstellung der AP sind vor allem solche, die eine Halbwertszeit von 10 Stunden oder darüber, bei einer Temperatur im Bereich von 30°C bis 120°C haben. In dieser Arbeit wird als Initiator das 2,2'-Azo-di-isobutyronitril (AIBN) eingesetzt, das im Temperaturbereich von 40 bis 60°C unter Stickstoffabspaltung in zwei 2-Cyano-2-propylradikale zerfällt.

### 2.1.3 Wahl der Porogene und Porogenmischungen nach ihren physikalischen Eigenschaften

Porogene sind inerte, organische Substanzen, z.B. Lösungsmittel oder Fällungsmittel, die während der radikalischen Suspensionspolymerisation in dem Polymerisationsprozess nicht einbezogen werden. Sie werden nach der Polymerisation wieder aus dem Polymeren entfernt und sind zusammen mit dem Vernetzeranteil für den Grad der Porosität verantwortlich. Porogene dienen als Lösungsmittel für die Monomere und als Fällungsmittel für die entstandenen Polymere. In den Patenten werden Porogene als Fällungsmittel, Lösungsmittel, Porenregulator, inaktiver Bestandteil oder auch als flüchtiges Agens beschrieben.

Als Porogene werden in der Suspensionspolymerisation Isopropylalkohol, Ethanol, Toluol, Heptan und Cyclohexan /US 2809943 (1957)/, Polyethylenglykol /US 3509078 (1970)/, Paraffinwachs /US 3989649 (1976)/, Benzin /US 3637535 (1972)/ und aromatische Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Toluol, Ethylbenzen, Xylol, Diethylbenzen, Dodecylbenzen, Hexan, Octan, Dodecan, Propylalkohol, Butylalkohol, n-Amylalkohol, Isoamylalkohol, Ethylenglykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Nitromethan, Nitroethan /DE 3000596 (1985)/ verwendet. Der Einsatz von halogenhaltigen, organischen Substanzen als hydrophobe, die Ölphase bildende Flüssigkeiten wie z.B. Chlorbenzen oder o-Dichlorbenzen /DE 3324835 (1985), US 5126309 (1992)/ wird in der umgekehrten Suspensionspolymerisation (Wasser in Öl) beschrieben. Bei der Darstellung verschäumter Partikel werden neben aliphatischen Kohlenwasserstoffen auch leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe eingesetzt, wie z.B. Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Dichlordifluormethan oder Chlortrifluormethan. /EP 0041357 (1981)/ und Tetrachlormethan, Trichlormethan, Dichlormethan /DE 3324835 (1985), DE 3312424 (1987)/.

Die genannten Verfahren beschreiben entweder die Darstellung gering vernetzter Styren-DVB-EVB-Copolymere (Divinylbenzengehalt bis 17%) in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation, in Gegenwart von Porogenen oder die Darstellung hydrophiler, vernetzter Polymere in einer umgekehrten Suspensionspolymerisation in Gegenwart geeigneter Porogene. Die Herstellung perlenförmiger, hochporöser AP mit DVB-Gehalten bis 80%, in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation in Gegenwart von ausgewählten Porogenen wird von Santora beschrieben /Santora (2001)/.

Nach bisherigen Erkenntnissen wurde der Einfluss von einigen Porogenen bzw. Mischungen von Porogenen in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation auf die Größe der spezifischen Oberfläche der latent porösen AP nur experimentell ermittelt. Es gibt noch keine Möglichkeit, die Größe der spezifischen Oberfläche und Porosität der Adsorberpolymere anhand der physikalischen Eigenschaften der Porogene und der Polymerisationsbedingungen vor der Herstellung der AP in der Suspensionspolymerisation einzuschätzen.

- **Löslichkeitsparameter, relative Dielektrizitätszahl, Brechungsindex, Oberflächenspannung und Dipolmoment**

Aus der Literatur ist bekannt, dass die spezifische Oberfläche poröser Polymermaterialien von der Art und Zusammensetzung der bei ihrer Herstellung eingesetzten Lösungsmittel abhängig ist. Dabei werden allgemein gute Lösungsmittel für die Bildung kleiner Poren und schlechte Lösungsmittel (Fällungsmittel) für die Bildung großer Poren verantwortlich gemacht /Wieczorek (1984).

Die Mischphasenthermodynamik gestattet eine Beschreibung der Lösungseigenschaften auf der Basis des 2. Virialkoeffizienten, des Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameters  $\chi_{1,2}$  /Flory (1941), Huggins (1941)/ und des Kuhn-Mark-Houwink-Exponenten  $a$ .

Sie kann aber ohne zusätzliche Annahmen nicht die Löslichkeit bzw. Mischbarkeit der Polymere vorhersagen. Von großer Bedeutung ist die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels für ein Polymeres bzw. eine Abschätzung der Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungen für neue Polymere. Zur Abschätzung der Löslichkeit wird der empirische Ansatz von Hildebrand verwendet. Dieser basiert auf dem Prinzip „Gleiches löst Gleiches“ und beschreibt die Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungen mit dem Löslichkeitsparameter  $\delta$ .

Es werden eine Vielzahl von Untersuchungen zum Einfluss des Löslichkeitsparameters auf die Eigenschaften synthetisierter Copolymere beschrieben, wie z.B. die Löslichkeit von linearen Polymeren in Abhängigkeit von  $\delta$ -Wert der Lösungsmittel /Kong (2002), Balashova (2001)/ oder der Einfluss von  $\delta$  der Lösungsmittel auf die Extraktion von organischen Substanzen /Fitzpatrick (2002)/. Es wurde der Einfluss von Lösungsmittelmischungen auf die Eigenschaften makroporöser Styren-DVB-CP untersucht. Es stellte sich heraus, dass die spezifische Oberfläche bzw. Porositäten der CP von der Zusammensetzung der Monomere und dem Löslichkeitsparameter  $\delta$  der Porogene abhängen



/Poinescu (1988)/. Es wurden Lösungen von Copolymeren in Abhängigkeit von dem  $\delta$  des Lösungsmittels untersucht /Miller-Chou (2003)/ und auch Untersuchungen zu Eigenschaften von Dispersionen durchgeführt /Ho (2003)/. Der Löslichkeitsparameter wird zur Bestimmung der Löslichkeit von organischen Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln /Kotula (2001), Abildskov (2003)/ bzw. Mischungen verschiedener Lösungsmittel herangezogen /Remigy (1999)/ sowie zur Beurteilung von Lösungsmitteln verwendet, die Polymere quellen und in Abhängigkeit von  $\delta$  der Lösungsmittel auch die Struktur des Polymers zerstören können /Hansen (2001)/.

Es wird auch die Bildung von DVB-Maleinsäureanhydrid-Partikel in Suspension in Abhängigkeit von dem  $\delta$  der Lösungsmittel /Croll (2003)/ und Charakterisierung der vernetzenden Copolymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln und Abhängigkeit der Morphologie des Polymers von dem Löslichkeitsparameter beschrieben /Goh (2002)/. Der Löslichkeitsparameter kann auch zur Charakterisierung der Selbstorganisation von Triblockcopolymeren, wie z.B. Pluronic P105 in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen  $\delta$  und relativer Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  verwendet werden /Ivanova (2000)/.

Als Löslichkeitsparameter  $\delta$  nach Hildebrand und Scott wird die Wurzel aus der Kohäsionsenergiedichte definiert /Hildebrand (1970)/:

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta E_i^v}{V_i} \right)^{1/2} \quad (2-1)$$

Hierbei sind  $\Delta E_i^v$  die Verdampfungsenergie der Komponente i und  $V_i$  das Molvolumen der Komponente i. Die Werte der Löslichkeitsparameter können bei Flüssigkeiten aus den experimentell leicht zugänglichen Verdampfungsenthalpien berechnet werden:

$$\Delta E_i^v = \Delta H_i^v - RT \quad (2-2)$$

wobei R die Gaskonstante und  $\Delta H_i^v$  die Verdampfungsenthalpie der Komponente i sind.

Der Löslichkeitsparameter  $\delta_M$  von Lösungsmittelgemischen kann nach folgender Gleichung berechnet werden /Small (1953)/:

$$\delta_M = \frac{x_1 V_1 \delta_1 + x_2 V_2 \delta_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (2-3)$$

Hierbei sind  $V_1$  bzw.  $V_2$  die Molvolumen der Komponente 1 bzw. 2 und  $x_1$  bzw.  $x_2$  die Molenbrüche der Komponente 1 bzw. 2.

Es wird angenommen, dass die Verdampfungsenergie  $\Delta E_i^v$  eines Lösungsmittels oder Polymeren sich aus der Summe der Energien der einzelnen Gruppen  $j$  in einer Moleküleinheit  $i$  des betrachteten Lösungsmittels oder Polymers ergibt:

$$\Delta E_i^v = \sum_j n_j \Delta e_j^v \quad (2-4)$$

Hierbei sind  $\Delta E_i^v$  die Verdampfungsenergie der Moleküleinheit  $i$ ,  $\Delta e_j^v$  die Verdampfungsenergie der Gruppe  $j$  und  $n_j$  die Anzahl der Gruppe  $j$  in der Moleküleinheit  $i$ . Durch das Einsetzen der Gleichung 2-4 in die Gleichung 2-5 erhält man den Löslichkeitsparameter des Lösungsmittels und des Polymers:

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta E_i^v}{V_i} \right)^{1/2} = \left( \frac{\sum_j n_j \Delta e_j^v}{V_i} \right)^{1/2} \quad (2-5)$$

wobei  $V_i$  das Molvolumen der Moleküleinheit  $i$  ist.

Small und Hoy, van Krevelen und Hoftyzer stellten eine Reihe von sogenannten molaren Anziehungskonstanten  $F_j$  und Verdampfungsenergien  $\Delta E_j^v$  für unterschiedliche Molekülgruppen tabellarisch zusammen, mit deren Hilfe eine gute Abschätzung des Löslichkeitsparameters nicht untersuchter Polymere möglich ist. Anhand der Inkremente der verschiedenen Molekülgruppen kann der Löslichkeitsparameter des Polymeren aus der Summe der verschiedenen molaren Anziehungskonstanten für eine Wiederholungseinheit des Polymeren abgeschätzt werden /van Krevelen (1976), Barton (1983)/. Small definierte die molare Anziehungskonstante  $F_j$  der Gruppe  $j$  als

$$F_j = \left( \Delta E_j^v V_j \right)^{1/2} \quad (2-6)$$

Der Löslichkeitsparameter für das Polymer  $\delta_i$  lässt sich aus der Summe der molaren Anziehungskonstanten  $F_j$  für die Gruppen  $j$  der Wiederholungseinheit  $i$  abschätzen:

$$\delta_i = \left( \frac{(\Delta E_i^v V_i)^{1/2}}{V_i} \right) = \frac{\sum_j F_j}{V_i} = \frac{\rho_i \sum_j F_j}{M_i} \quad (2-7)$$

Hierbei sind  $M_i$  die Molmasse und  $\rho_i$  die Dichte des Polymeren.

In der Tabelle 6.7.1 (Anhang 7) sind die Inkremente  $F_j$  verschiedener Molekülgruppen  $j$  nach Small und Hoy zusammengestellt. Es wurden nur Molekülgruppen aufgelistet, die für die Berechnung der Löslichkeitsparameter der verwendeten Monomere bzw. der herzustellenden AP von Bedeutung sind. Nach diesem Inkrementsystem wurden die Löslichkeitsparameter der Grundeinheiten der herzustellenden AP berechnet. Die berechneten Werte sind nur Näherungswerte. Für die Berechnung der Löslichkeitsparameter der AP und für Polystyren wurden die Werte von Hoy eingesetzt. Für die Dichten der Polymere wurden die Dichten der Monomere eingesetzt. Das Molvolumen der Wiederholungseinheit wurde der Literatur entnommen [Elias (1992)]. In der Tabelle 6.7.2 (Anhang 7) sind die aus den Inkrementen der Molekülgruppen berechneten Löslichkeitsparameter  $\delta$  für Polystyren, Poly-DVB (100mol% DVB), Poly-EVB (100mol% EVB) und DVB-EVB-CP (61,1mol% und 80,7mol% DVB) zusammengestellt.

Polystyren zeigt von den betrachteten Polymeren den geringsten Löslichkeitsparameter. Wird in Parastellung zur Vinylgruppe des Styrens eine weitere Vinylgruppe eingefügt, so erhöht sich der Löslichkeitsparameter der betrachteten Monomereinheit von 15,8 auf 16,6 (MPa)<sup>1/2</sup>. Wird die in Parastellung zur Vinylgruppe des Styrens befindliche Vinylgruppe durch eine Ethylgruppe ausgetauscht, so erhöht sich der Löslichkeitsparameter weiter auf 16,7 (MPa)<sup>1/2</sup>. Demzufolge liegen die berechneten Löslichkeitsparameter der 60 und 80%igen DVB-EVB-Lösung zu Beginn der Polymerisation mit 16,6 (MPa)<sup>1/2</sup> zwischen denen der reinen DVB- bzw. EVB-Lösung. Die berechneten Werte nach Hoy weichen etwas von den in der Literatur erhältlichen Werten für Polystyren 17,4 – 18,6 (MPa)<sup>1/2</sup> ab. Die Werte der Löslichkeitsparameter für die 60- und 80%ige DVB-EVB-CP sind nur Richtwerte, da während der Polymerisation nicht alle Vinylgruppen reagieren und die Dichte der Monomere zur Berechnung verwendet wurden. DVB bildet ein dreidimensionales Netzwerk. Die vernetzten Polymere können im Lösungsmittel nicht mehr gelöst werden, sondern quellen nur noch. Die Vernetzung des Polymeren kann in der Berechnung nicht berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit wurden die Polymerisationsversuche mit DVB und EVB (60- und 80%ige DVB-EVB-Lösung) in Gegenwart verschiedener aliphatischer und aromatischer Porogene bzw. Porogenmischungen durchgeführt. DVB und EVB haben ähnliche physikalische Eigenschaften wie Styren. Aus diesem Grund wurden für die Darstellung der AP Lösungs- und Fällungsmittel für Polystyren als Porogene eingesetzt. In der Tabelle 6.7.3 (Anhang 7) sind die Löslichkeitsparameter, die Dipolmomente und die Wasserstoffbindungsparameter, Löslichkeit im Wasser und Siedepunkte ausgewählter Porogene für die Herstellung der AP aufgelistet.

Zur Deutung experimenteller Fakten teilten Hansen und Skaarup den Löslichkeitsparameter  $\delta$  in die drei Komponenten Dispersions-, Polaritäts- und Wasserstoffbindungs-Anteile ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$  und  $\delta_h$ ) ein /Hansen (1967), Fitzpatrick (2002), Hansen (2001)/.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (2-8)$$

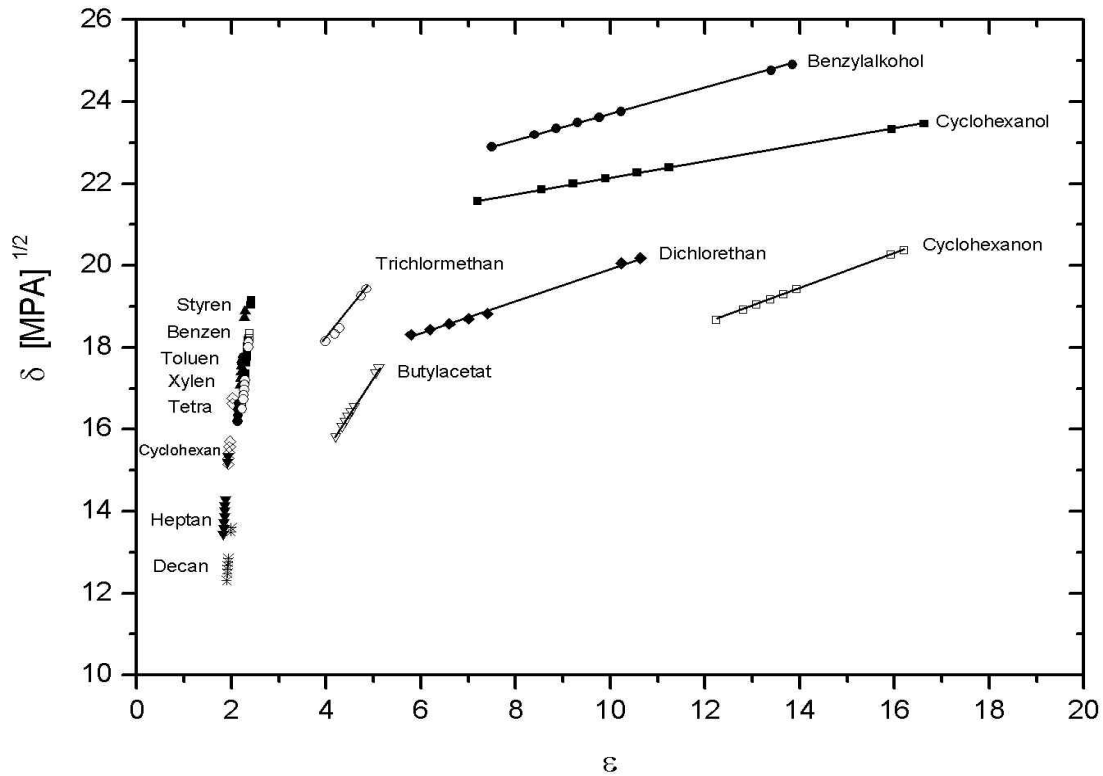
Die Werte der einzelnen Komponenten von  $\delta$  können aus einer Vielzahl von Lösungsmitelegenschaften berechnet werden. Eine Eigenschaft der Porogene ist ihre relative Dielektrizitätszahl. Sie ist wie die meisten Eigenschaften temperaturabhängig. Die Abhängigkeit der relativen Dielektrizitätszahl der Porogene von ihrer Polarität und der Temperatur ist bekannt, so dass die Werte in der Literatur erhältlich sind.

Hansen und Skaarup setzten den polaren Hansen-Parameter  $\delta_p$  (cal/cm<sup>3</sup>) mit der relativen Dielektrizitätszahl, dem Brechungsindex und dem Dipolmoment der Porogene empirisch in Beziehung /Hansen (1967)/:

$$\delta_p^2 = \frac{12108}{V^2} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + n_D^2} (n_D^2 + 2) \mu^2 \quad (2-9)$$

Hierbei sind  $\epsilon$  die relative Dielektrizitätszahl,  $\mu$  das Dipolmoment (D),  $n_D$  der Brechungsindex und  $V$  das Molvolumen des Porogens (cm<sup>3</sup>/mol).

Aus der Literatur wurden für verschiedene Temperaturen die relative Dielektrizitätszahlen  $\epsilon$  ausgewählter Porogene entnommen /Beilstein/. Für jedes Porogen wurde  $\delta$  als Funktion von  $\epsilon$  bei verschiedenen Temperaturen graphisch dargestellt (Abb.2.1).



**Abb.2.1:** Löslichkeitsparameter  $\delta$  als Funktion der relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  ausgewählter Porogene und Styren im Temperaturbereich von 20 °C bis 90°C

Wie die Abbildung zeigt, hängt der Löslichkeitsparameter direkt von der relativen Dielektrizitätszahl ab, ist aber nicht so stark von der Temperatur abhängig wie diese. Die Temperaturabhängigkeit von  $\delta$  ist besonders groß bei den Porogenen, deren Dipolmoment  $\mu > 0,4D$  ist.

Beerbower und Dicky setzten den polaren Hansen-Parameter  $\delta_p$  (cal/cm<sup>3</sup>) mit dem Dipolmoment  $\mu$  (D) der Porogene empirisch in Beziehung /Beerbower (1975)/:

$$\delta_p^2 = 9,5 \frac{\mu}{V_i^{1/2}} \quad (2-10)$$

wobei  $V_i$  das Molvolumen der Moleküleinheit  $i$  (cm<sup>3</sup>/mol) ist.

Koenhen und Smolders setzten den Dispersionsanteil des Hansen-Parameters  $\delta_d$  mit dem Brechungsindex  $n_D$  in Beziehung :

$$\delta_d = 9,55n_D - 5,55 \quad (2-11)$$

Die Wechselwirkungsenergie zwischen unpolaren Molekülen hängt von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  (siehe Abschnitt 2.3.4.3) und damit von dem Brechungsindex  $n_D$  ab. Der Dispersions- und polare Anteil des

Hansen-Parameters  $\delta_p$  und  $\delta_d$  wurde auch mit der Oberflächenspannung  $\gamma_l$  (J/cm<sup>2</sup>) des Porogens in Beziehung gesetzt /Koenhen (1975)/:

$$\delta_p^2 + \delta_d^2 = 13,8 \left( \frac{1}{V_i} \right)^{1/3} \gamma_l \quad (2-12)$$

Die Gleichung kann jedoch nur eingeschränkt verwendet werden. Sie ist nicht uneingeschränkt auf polare Lösungsmittel anwendbar.

Werden die drei Komponenten des Löslichkeitsparameters in ein dreidimensionales Raumdiagramm eingetragen, erhält man ein System, in dem für jedes Lösungsmittel ein Vektor definiert ist. Der Vektor ist der Löslichkeitsparameter  $\delta$ , der das Löslichkeits- bzw. Mischbarkeitsverhalten des Lösungsmittels beschreibt. Lösungsmittel, die in dem dreidimensionalen Diagramm benachbart sind bzw. deren Vektordifferenz  $\Delta\delta$  klein ist, ähneln sich in ihrem Lösungsverhalten und häufig auch in ihrem chemischen Aufbau.

#### 2.1.4 Polymerisation unter Thetabedingungen

Ein für die Polymerchemie sehr wichtiger Spezialfall ist die pseudoideale Lösung oder Theta-Lösung. Bei einer bestimmten Theta-Temperatur  $\Theta$  und Konzentration kompensieren sich hier gerade die Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  und die Excess-Mischungsentropie  $\Delta S_m^E$ :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$$\Delta S_m = \Delta S_m^{id} + \Delta S_m^E$$

$$\Delta H_m = -T\Delta S_m^E \quad \text{bei } T = \Theta$$

so dass 
$$\Delta G_m = -T\Delta S_m^{id}$$

Eine verdünnte Polymerlösung erscheint daher bei den Theta-Bedingungen als eine pseudoideale Lösung. So kann in der polymeren Lösung auch bei endlichen Konzentrationen ein Zustand realisiert werden, der thermodynamisch dem einer idealen niedermolekularen Lösung entspricht. Dieser ausgezeichnete Zustand, der Thetazustand, liegt bei entsprechenden Bedingungen der Temperatur und Konzentration (Thetabedingungen) vor. Thetabedingungen lassen sich in ternären Systemen (Polymer/Lösungsmittel/Fällungsmittel) sowohl isotherm durch Variation der Fällungsmittelkonzentration als auch bei konstanter Zusammensetzung durch Variation der Temperatur realisieren. Bei den Theta-Bedingungen nehmen die Makromoleküle die Gestalt eines idealen statistischen Knäuels an. Viele theoretisch abgeleitete Beziehungen gelten oft nur für diese Bedingungen oder vereinfachen sich im Theta-Zustand durch Wegfall aller die Wechselwirkung beschreibenden Terme.

So nehmen der Exponent  $a$  der Mark-Houwink-Beziehung und der Hugginssche Wechselwirkungsparameter  $\chi$  bei dem Theta-Zustand den Wert 0,5 an und der zweite osmotische Virialkoeffizient  $A_2$  wird Null. Mit den Einstellungen von Theta-Bedingungen besteht die Möglichkeit, auch in unterschiedlichen Lösungsmitteln einen thermodynamisch vergleichbaren Zustand zu verwirklichen /Prausnitz (1986), Braun (1979), Elias (1992)/.

Li und Stöver stellten in einer Fällungspolymerisation unter Theta-Bedingungen unporöses perlenförmiges Polydivinylbenzen mit einheitlicher Partikelgrößenverteilung her /Li (1993, 1998)/. Der Einfluss von Theta-Bedingungen bei der Herstellung der AP in der Suspensionspolymerisation auf die Partikelgröße und Porenstruktur der AP wurde auch in dieser Arbeit untersucht.

## 2.2 Grundlagen der Nachvernetzung der AP

In der Industrie werden hochporöse AP in einem zweistufigen Verfahren hergestellt. In der ersten Stufe werden echte Geltyp-Polymere ( $AP_{sty}$ ) in einer Suspensionspolymerisation, ohne Anwesenheit inerter, organischer Lösungs- oder Fällungsmittel (Porogene) hergestellt. Der Anteil an DVB in den  $AP_{sty}$  beträgt allgemein 2 bis 8%. Auf Grund ihrer kompakten inneren Struktur waren sie bisher geeignete Ausgangsprodukte für die zweite Stufe, in der durch Chlormethylierung und gleichzeitige oder nachgestellte Nachvernetzung mittels Monochlordimethylether und Friedel-Crafts-Katalysatoren (F-C-Kat) hochvernetzte N-CP hergestellt wurden.

In der Patentliteratur wird die Einführung von Chlormethylgruppen in schwach vernetzte  $AP_{sty}$  und nachfolgende Nachvernetzung der Polymere neben dem Einsatz von Monochlordimethylether auch mit anderen Chlormethylierungsmitteln beschrieben. Es werden Chlormethylierungsverfahren vorgestellt, die Gemische aus Paraformaldehyd und Methanol und HCl /DD 236740 (1986)/, Formaldehyd, Methanol und Chlorsulfonsäure /US 4225677 (1980)/ oder anderen Chlorspender /DD 249703 (1987), US 4571390 (1986), DD 220964 (1985), Pozniak (1980), DD 203556 (1983), DD 203555 (1983)/ verwenden.

Die Chlormethylierung und Nachvernetzung werden auch an schwach vernetzten  $AP_{sty}$  durchgeführt, die aus Styren oder substituierten Styrenen, wie z.B. 4-Methylstyren oder 4-Chlorstyren und DVB bestehen. Diese  $AP_{sty}$  können auch noch zusätzlich aliphatische Comonomere (bis 20%) enthalten, wie z.B. Methacrylsäureester der Alkohole oder Polyole und Methacrylnitril. Als Chlormethylierungs- und Vernetzungsreagenz wird eine Mischung aus Formaldehyd, Methanol und Chlorwasserstoff eingesetzt /US 4900796(1990)/. Es wurden Versuche unternommen, Allylhalogenide wie z.B. Allylbromid, Allylchlorid und Dibrommethan zur Nachvernetzung der Polymere einzusetzen. Andere Verfahren beschreiben den Einsatz von aliphatischen Dihalogenen mit einer Anzahl der Kohlenstoffatome von 1 bis 18 /Schaaf (1984), Schwachula (1978), Aiken (1979), Pozniak (1980)/DD 2389358 (1983), DD 249703 (1987), US 4571390 (1986), DD 220964 (1985), DD 203556 (1983), DD 203555 (1983), DD 150218 (1980), DD 149672 (1981), US 4900796 (1990)/ oder von 1,1-Dichlorethen /DD 220965 (1985)/.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von vernetzten Polymeren wird in zwei Patenten beschrieben, indem Polymere aus Vinylbenzylchlorid und gegebenenfalls anderen Monomeren hergestellt und ohne Monochlordimethylether, unter Ausnutzung der Reaktionsfähigkeit der Chlormethylgruppe am Aromaten, in Gegenwart von F-C-Kat nachvernetzt werden. Der Nachteil dieser Verfahren liegt in der Verwendung des teuren Vinylbenzylchlorids, was zu hohen Preisen der Endprodukte führt /US 4191813 (1978), US 4192920 (1980)/. In einer weiteren Patentschrift wird die Nachvernetzung durch Umalkylierungsreaktionen beschrieben. Diese führen zu einer gewissen Erhöhung der inneren Oberfläche der Polymere. Da sich aber bei diesem Verfahren die Struktur der Polymere sehr stark ändert, ist es möglich, dass sich schwach vernetzte Polystyrene völlig auflösen. Das Verfahren ist demzufolge nur bei starkvernetzten, porösen Polymeren, die einen hohen Anteil an Vernetzer enthalten, anwendbar /EP 152780 (1985)/. In einem Patent wird das bereits bekannte Verfahren der Chlormethylierung und gleichzeitigen oder anschließenden Nachvernetzung mit Monochlordimethylether auf Dispersions- oder Suspensionspolymere angewendet, die hauptsächlich aus Styren, Ethylstyren und DVB bestehen. In diesem Patent wird erstmalig beschrieben, dass im Gegensatz zu allen anderen bekannten Verfahren die einzusetzenden Ausgangsprodukte durch radikalische Polymerisation der Monomergemische in Gegenwart einer oder mehrerer inerten organischer Lösungs- oder Fällungsmittel hergestellt wurden. Dabei wurden nicht Vorprodukte des echten Gelytyps ( $AP_{sty}$ ) mit DVB-Gehalten zwischen 0,1 und 8%, sondern hauptsächlich  $AP_{sty}$  mit 2 bis 17% DVB eingesetzt. Diese wurden in Gegenwart von ausgewählten inerten organischen Lösungs- oder Fällungsmittel hergestellt /DE 4215741(1993)/. In Abhängigkeit von den verwendeten Alkylierungsmitteln entstehen je nach Verfahrensweise mittel- bis hochporöse AP mit einer ausgeprägten Adsorptionskraft gegenüber polaren und unpolaren organischen Verbindungen.

## **2.3 Grundlagen der Charakterisierung der AP**

In dem folgenden Abschnitt werden die Methoden zur Charakterisierung der AP vorgestellt. Allgemein wird die Quellung von Polymeren durch die absorbierte Masse an Toluol pro Gramm Polymer bestimmt. Es eignet sich aber auch das Kapillarsteighöhenverfahren, um das Quellverhalten von Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln einzuschätzen. Die Charakterisierung der Porenstruktur der AP erfolgt durch Adsorption von  $N_2$ , wobei zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche die BET-Methode benutzt wird. Der Porenradius  $r_K$  wird durch Auswertung der Kapillarkondensation und Hysterese mit Hilfe der Kelvingleichung unter Berücksichtigung der t-Schicht nach Harkins und Jura bestimmt und die Porengrößenverteilung nach dem BJH-Modell ermittelt. Als empirische Methode zur schnellen Bestimmung der spezifischen Oberfläche bietet sich die Bestimmung der Jodzahl an, die auf der Adsorption von Jod aus wässriger Lösung beruht. Um die adsorptiven Eigenschaften der AP bewerten zu können, werden Adsorptionsisothermen aus wässriger



Phase und aus der Gasphase von ausgewählten Adsorptiven aufgenommen und die Isothermen nach Freundlich und Henry ausgewertet.

### 2.3.1 Quellverhalten- Charakterisierung mit Kapillarsteighöhenverfahren

Das Kapillarsteighöhenverfahren ist eine Messmethode, um den Randwinkel  $\theta$  zwischen nicht quellenden fein verteilten Festkörpern, d.h. Pulvern, und einer Flüssigkeit indirekt bestimmen zu können. Einem mit dem zu untersuchenden Pulver gefüllten Glasröhrchen wird die Messflüssigkeit, die sich unterhalb des Glasröhrchens in einer flachen Glasschale befindet, entgegengenhoben. Beim Kontakt zwischen dem Glasröhrchen und der Flüssigkeitsoberfläche dringt die Messflüssigkeit in die Pulverschüttung ein. Die Eindringgeschwindigkeit hängt vom geometrischen Faktor  $K$ , der Viskosität  $\eta$  und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\gamma_l$ , sowie dem Randwinkel  $\theta$  zwischen Festkörper und Flüssigkeit ab. Die Massezunahme wird mit Hilfe einer Mikrowaage als Funktion der Zeit registriert. Aus der Zeitfunktion der Flüssigkeitsaufnahme wird nach einer modifizierten Washburn-Gleichung der Randwinkel zwischen Festkörper und Flüssigkeit berechnet /Jacobasch (1992), Grundke (1991), Teipel (2004)/:

$$\frac{m^2}{t} = K \frac{\rho^2}{2\eta} \gamma_l \cos\theta \quad (2-13)$$

Hierbei sind  $m$  die Masse,  $\eta$  die Viskosität,  $\rho$  die Dichte und  $\gamma_l$  die Oberflächenspannung der Messflüssigkeit,  $\theta$  der Randwinkel,  $K$  ein geometrischer Faktor und  $t$  die Zeit.

Zur Ermittlung der Oberflächenenergie der Pulver werden die Eindringgeschwindigkeiten  $B$

$$B = m^2 / t \quad (2-14)$$

von verschiedenen Messflüssigkeiten mit unterschiedlichem  $\gamma_l$  in Abhängigkeit von der Viskosität  $\eta$  und Dichte  $\rho$  der Messflüssigkeiten

$$A = 2\eta / \rho^2 \quad (2-15)$$

in die Pulverschüttungen gemessen und in der Form

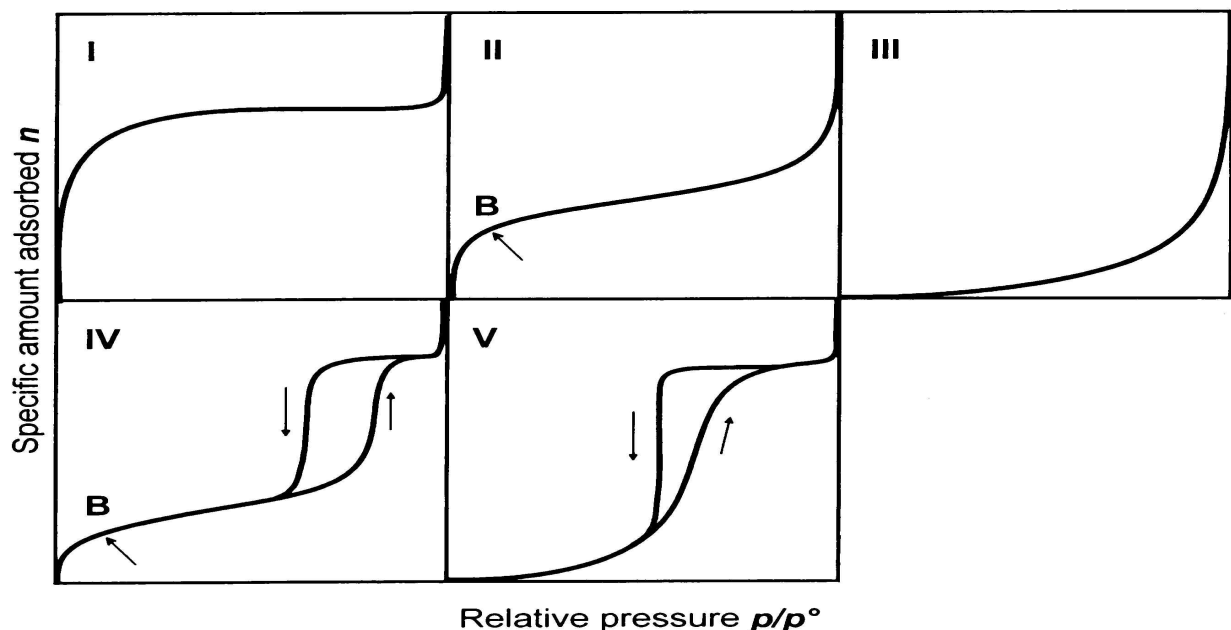
$$A B = f(\gamma_l) \quad (2-16)$$

entsprechend der modifizierten Washburn-Gleichung aufgetragen.

Bei nicht quellenden Proben ist an der Stelle der graphischen Darstellung, bei der die Abweichung von der Geraden beginnt, die Oberflächenenergie der untersuchten Probe  $\gamma_s$  gleich der Oberflächenspannung  $\gamma_l$  der entsprechenden Flüssigkeit. Da die AP aber in reinen organischen Flüssigkeiten quellen, wird die Messmethode hier nur zur Einschätzung der maximalen Quellung  $Q_{\max}$  in den ausgewählten Flüssigkeiten verwendet. Allgemein lässt sich die Aufnahme eines Lösungsmittels von einem porösen Copolymer als Überlagerung von zwei getrennten Prozessen auffassen, zum einen werden die Poren mit dem Lösungsmittel gefüllt, zum anderen führt ein geeignetes Lösungsmittel zur Quellung des Polymeren, die durch Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel stattfindet /Okay (2000), Wei (2003)/. Durch einfache Untersuchungen zum Quellverhalten der porösen AP lassen sich diese beiden Prozesse allerdings nicht getrennt charakterisieren.

### 2.3.2 Porenstruktur

Zur Charakterisierung mikro- und mesoporöser Materialien wird meist die Stickstoff-Adsorption verwendet. Dabei wird die adsorbierte Menge an Stickstoff als Funktion des Gasdrucks bei konstanter Temperatur ermittelt. Man erhält eine Adsorptionsisotherme. Brunauer klassifizierte die Adsorptionsisothermen in 5 Typen, die mit unterschiedlichen Adsorptionsmodellen beschrieben werden können (Abb.2.3.2):



**Abb.2.3.2:** Verschiedene Typen von Adsorptionsisothermen (IUPAC 1983) /Sing (1982)/

Die Isotherme des Typs I lässt sich häufig durch das Langmuir-Modell beschreiben. Typisch für diese Isotherme ist die Ausbildung einer monomolekularen Adsorbatschicht, während es bei den Isothermen des Typs II und III zu Mehrschichtadsorption kommt. Isothermen vom Typ II lassen sich in vielen

Fällen durch das Modell von Brunauer, Emmett und Teller (BET) beschreiben. Die Adsorptionsisotherme des Typs III ist charakteristisch für geringe Wechselwirkungen zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens. Bei Erhöhung des Gasdrucks bilden sich auf der Oberfläche Cluster von Molekülen „Adsorptionskeime“ infolge der starken Adsorptiv-Adsorptiv-Wechselwirkung. Durch diese wird die weitere Adsorption erleichtert. Adsorptionsisothermen vom Typ IV und V treten bei der Kapillarkondensation in Mesoporen auf. Die Kapillarkondensation ist gekennzeichnet durch eine starke Zunahme der adsorbierten Menge bei einem bestimmten Gasdruck. An die Stufe der Kapillarkondensation schließt sich ein Plateau-Wert an, der bis zum Erreichen des Sättigungsdruckes nur noch leicht ansteigt. Typ IV zeigt die Adsorptionsisotherme an einem Adsorbens mit Poren einheitlicher Größe, wie z.B. MCM-41. Diese Materialien haben zylindrische Poren einheitlicher Größe, die parallel zueinander angeordnet sind. Typ V ist typisch für eine Adsorptionsisotherme an einem ungeordneten Adsorbens, mit Poren verschiedener Größe, die auch durch ein Porennetzwerk miteinander verbunden sein können. Die Stickstoff-Adsorptionsisothermen werden zur Charakterisierung der Porenstruktur mikro- und mesoporöser Adsorbentien verwendet und liefern Werte der spezifischen Oberfläche, der Porenweite und Porenweitenverteilung. Dabei treten Adsorptionsisothermen vom Typ IV und V auf.

### 2.3.2.1 Spezifische Oberfläche

Eine Grundlage für die Beschreibung der Mehrschichtadsorption von Dämpfen bildet das Adsorptionsmodell nach Brunauer, Emmett und Teller (BET). Die Mehrschichtadsorption beruht auf der Wechselwirkung der Adsorptmoleküle untereinander in ähnlicher Weise wie bei der Kondensation von Dämpfen. Für die praktische Anwendung wird die BET-Gleichung in folgender Form genutzt /Brunauer (1938)/:

$$\frac{p/p_o}{n_A(1 - p/p_o)} = \frac{1}{n_M C} + \frac{C-1}{n_M C} \frac{p}{p_o} \quad (2-17)$$

Hierbei sind  $n_A$  die adsorbierte Menge Adsorptiv ( $N_2$ ),  $n_M$  die Monoschichtkapazität,  $p$  der Gasdruck,  $p_o$  der Sättigungsdruck des flüssigen Adsorptivs bei der gegebenen Temperatur und  $C$  die BET-Konstante. Aus der graphisch oder mit Hilfe der linearen Regression ermittelten Steigung der Geraden (b) und dem Ordinatenabschnitt (a) wird die Monoschichtkapazität  $n_M$  berechnet:

$$\begin{aligned} b &= (C-1) / n_M \cdot C \\ a &= 1 / (n_M \cdot C) \\ n_M &= 1 / (a+b) \\ C &= (b / a) + 1 \end{aligned} \quad (2-18)$$

Obwohl die BET-Gleichung zunächst für energetisch homogene Oberflächen hergeleitet wurde, wird sie praktisch auf beliebige poröse Materialien angewandt, allerdings nur im Druckbereich deutlich unterhalb der Kapillarkondensation, d.h. unterhalb  $p/p_0 = 0,3$  bis  $0,35$ .

Für die Ermittlung der spezifischen Oberfläche wird die Gasmenge ( $N_2$ ) bestimmt, die benötigt wird, um die äußere und zugängliche innere Porenoberfläche des Feststoffes mit einer vollständigen Adsorbat-Monoschicht zu bedecken /Brunauer (1938), Kienle (1980)/. Die angelagerte Gasmenge  $n_A$ , häufig ausgedrückt durch das Gasvolumen unter Standardbedingungen (STP), und der Relativdruck  $p/p_0$  werden erfasst und zur Berechnung der Gesamtoberfläche herangezogen. Die spezifische Oberfläche  $S[m^2/g]$ , bezogen auf die Probenmasse  $m_s$  ergibt sich aus der Monoschichtkapazität  $n_M$  aus der BET-Gleichung:

$$S = n_M \cdot a_M \cdot N_A / m_s \quad (2-19)$$

wobei  $a_M$  die Fläche ist, die ein adsorbiertes Molekül in einer vollständigen Monoschicht einnimmt (für  $N_2$  ist  $a_M = 0,162 \text{ nm}^2$ ) und  $N_A$  die Avogadro-Konstante ( $6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$ ).

### 2.3.2.3 Porenradius und Porengrößenverteilung

Der Porenradius  $r_p$  und die Porengrößenverteilung wird durch Auswertung der Kapillarkondensation und Hysterese der Stickstoff-Adsorptionsisotherme mit Hilfe der Kelvingleichung unter Berücksichtigung der t-Schicht nach Harkins und Jura bestimmt.

Mit Hilfe der Kelvin-Gleichung wird im allgemeinen aus dem Desorptionsast der Stickstoff-Adsorptionsisotherme der Kelvinradius  $r_K$  (Å) bestimmt:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \gamma}{RT} \frac{V \cos \theta}{r_K} \quad (2-20)$$

Hierbei sind  $V$  das Molvolumen und  $\gamma$  die Oberflächenspannung der kondensierten Phase.

Bei vollständiger Benetzung der Porenwand mit dem Adsorpt wird der Kontaktwinkel  $\theta=0$ . Bei der Verwendung von  $N_2$  als Adsorptiv und der Temperatur von 77K lässt sich die Kelvingleichung als einfache Zahlengleichung angeben:

$$\log \frac{p}{p_0} = \frac{-4,14}{r_K} \quad (2-21)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann jedem Kelvinradius  $r_K$  ein Relativdruck  $p/p_0$  zugeordnet werden, bei dem Kapillarkondensation eintritt. Ebenso tritt bei Druckabsenkung nach vollständiger Auffüllung der Poren eine schrittweise Porenentleerung statt. Die desorbierte Adsorpt-Menge entspricht dem Porenvolumen, das bei diesem Desorptionsschritt entleert wird. Die Porenradienverteilung wird aus der Messung der Menge des desorbierten Stickstoffs als Funktion des Desorptions-Drucks ermittelt.

Ist die Pore entleert, verbleibt noch eine Schicht des Adsorpts an den Porenwänden.

Die Dicke des adsorbierten Films als Funktion des angelegten Relativdruckes  $p/p_0$  kann mit Hilfe verschiedener Modelle beschrieben werden.

Die Modelle von Dollimore und Heal /Dollimore (1964)/ und von Harkins-Jura /Harkins (1943, 1944)/ stellen die obere und untere Grenze der verschiedenen Modellsysteme dar.

In dieser Arbeit wird das Model von Harkins und Jura zur Bestimmung der t-Schicht ( $\text{\AA}$ ) verwendet:

$$t = \sqrt{\left[ \frac{13,99}{0,034 - \log(p / p_0)} \right]} \quad (2-22)$$

Die Porenradien  $r_p$  ergeben sich unter Berücksichtigung des adsorbierten Films an den Wänden (t-Schicht) und dem Kelvinradius  $r_K$  :

$$r_p = r_K + t \quad (2-23)$$

BJH-Methode (Din 66134) werden zur Bestimmung von Mesoporenvolumina und Porenverteilungen verwendet. Die physikalische Grundlage der Methode ist die Kelvingleichung, die den Zusammenhang zwischen Porenradien und der Sättigungsdampfdruckerniedrigung in Kapillaren herstellt. Die Porenverteilung ergibt, in dem die kumulativen Porenvolumina  $dV$  durch die entsprechenden Porenradien  $dr_p$  dividiert und als Funktion der Porenradien  $r_p$  aufgetragen wird:

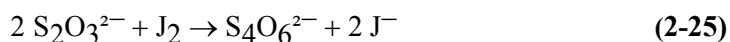
$$\frac{dV}{dr_p} = f(r_p) \quad (2-24)$$

Die Anwendbarkeit der BJH-Methode ist bei kleinen Poren durch die Gültigkeit der Kelvingleichung begrenzt /BJH (1951)/.

### 2.3.3 Bestimmung der Jodzahl als empirische Methode zur Einschätzung der spezifischen Oberfläche von Kohlen

Eine Möglichkeit zur schnellen Charakterisierung der AP bestand in der Ausnutzung der adsorptiven Eigenschaften der AP in Abhängigkeit von der Variation der chemischen Zusammensetzung der polymeren Matrix. Die Bestimmung der Jodzahl (IZ) wird häufig zur Charakterisierung der Porenstruktur von Aktivkohlen verwendet. Als Methode bot sich auch hier die Jod-Adsorption bzw. Bestimmung der Jodzahl (IZ) an. Darunter versteht man die Menge Jod in mg, die von 1g des Polymeren unter definierten Bedingungen aufgenommen wird. Die Endkonzentration der Jodlösung soll 0,02 N sein. Für Messergebnisse, die zwischen einer Restkonzentration von 0,007 und 0,03 N liegen, werden Korrekturfaktoren verwendet. Bei der Endkonzentration der Jodlösung von 0,02 N wird angenommen, dass Jod eine monomolekulare Schicht auf der Aktivkohle bildet. Es besteht damit ein Zusammenhang zwischen der Jodzahl und der spezifischen Oberfläche der Kohlen. Die Menge des adsorbierten Jods ergibt sich aus der Differenz des Verbrauches von Natriumthiosulfat zwischen Blind- und Hauptversuch.

Die Grundlage für die quantitative Bestimmung des Jodgehaltes im Filtrat bildet die folgende Redoxgleichung:



Die Berechnung der Jodzahl erfolgt nach der Gleichung:

$$IZ = \frac{2 \cdot 12,69 (b - a)}{E} \quad (2-26)$$

Hierbei sind a (mg) der Verbrauch von 0,1N Natriumthiosulfat beim Hauptversuch, b (mg) der Verbrauch von 0,1N Natriumthiosulfat beim Blindversuch ohne Adsorbens und E (g) die Einwaage an AP. Die erhaltene Gerade bzw. sie beschreibende Gleichung können als Eichbeziehungen für AP mit unbekannter Oberfläche genutzt werden, wenn die Proben eine vergleichbare chemische Zusammensetzung in ihrer Polymermatrix mit den Eichproben aufweisen. Diese Bedingung lässt sich am einfachsten erfüllen, wenn die AP nach dem gleichen Verfahren polymerisiert werden, wie die für die Aufstellung der Eichkurve verwendeten Standards.

Bhatia zeigte in Untersuchungen, dass bei Adsorptionstemperaturen unter 300K die adsorbierte Jodsicht auf der Oberfläche der Kohle fest ist. Die Größe der Fläche des adsorbierten Jodmoleküls beträgt ca.  $22\text{\AA}^2$  und die Dichte  $4,93\text{g/cm}^3$  /Bhatia (2000)/.

Der Bedeckungsgrad  $\sigma$  der Oberfläche ergibt sich bei reiner Oberflächenadsorption aus der Gleichung:

$$\sigma = \frac{q_{\text{exp}}}{q_0} \quad (2-27)$$

$q_{\text{exp}}$  ist die experimentell ermittelte und  $q_0$  die errechnete maximale Bedeckung der spezifischen Oberfläche mit Jodmolekülen. Der Wert der spezifischen Oberfläche ergibt sich aus der Adsorptionsisotherme von  $\text{N}_2$  und Auswertung nach der BET-Methode. Wird die Adsorption von Jod an Aktivkohlen bis zur Einstellung des Gleichgewichtes durchgeführt, wird das Jod in den kleinen Mikroporen (Porenweite  $<1\text{nm}$ ) der Kohlen adsorbiert. Die Desorption wird häufig durch sterische Effekte oder starke Wechselwirkung mit dem Adsorbens verzögert oder verhindert, so dass Jod in den Poren der Kohlen zurück bleibt /Juhola (1975), Puri (1971), Kipling (1966)/. Untersuchungen zeigten auch, dass die Jodadsorption von der Partikelgröße der Kohlen abhängt. Je kleiner die Partikelgröße, desto größer ist die äußere Oberfläche und um so größer die adsorbierte Menge an Jod /Bhatia (2000)/.

## 2.3.4 Weitere Adsorptionsisothermen

Für die Charakterisierung von Adsorptionsprozessen an porösen Adsorbentien erlangten vor allem die Freundlich-Isotherme und die in Abschnitt 2.3.2.1 beschriebene BET-Isotherme an Bedeutung.

Um die adsorptiven Eigenschaften der AP charakterisieren zu können, werden Adsorptionsisothermen aus wässriger Phase und aus der Gasphase von ausgewählten Adsorptiven aufgenommen und die Isothermen nach Freundlich und Langmuir ausgewertet.

### 2.3.4.1 Freundlich- und Langmuir -Isotherme

Die Anwendung von AP und Aktivkohle zur Reinigung von organisch kontaminiertem Grund- und Abwasser setzt die Kenntnis der Adsorptionsgleichgewichte unter verschiedenen Bedingungen voraus. Die Freundlich-Isothermengleichung hat ihre Bedeutung vor allem in der breiten praktischen Anwendbarkeit auf verdünnte wässrige Lösungen. Mit Hilfe der Freundlich-Isotherme werden unter anderem auch pulverförmige Aktivkohlen miteinander verglichen bzw. bewertet /Kienle (1980), Teng (1998)/. Die Adsorptionsgleichgewichte werden in Schüttelversuchen bei einer konstanten Temperatur ermittelt. Um einen breiten Konzentrationsbereich überstreichen zu können, werden die Einwaagen an Adsorbens  $m_A$  und Adsorptivkonzentration in den Lösungen  $c_0$  variiert.

Die Gleichgewichtsbeladung  $a_{eq}$  ergibt sich aus der Bilanz:

$$a_{eq} = (c_0 - c_{eq}) \frac{V}{m_a} \quad (2-28)$$

Hierbei sind  $V$  das Volumen der Lösung,  $c_0$  die Adsorptivkonzentration vor Versuchsbeginn,  $m_a$  die Menge an Adsorbens und  $c_{eq}$  die Gleichgewichtskonzentration. Durch graphische Auftragung von  $a_{eq}$  gegen  $c_{eq}$  ist es möglich, die Adsorptionskapazität der AP innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches einzuschätzen und mit anderen Adsorbentien zu vergleichen. AP sind auf Grund von chemischen Verunreinigungen, die während der Polymerisation in die polymere Matrix eingefügt werden (z.B. Fragmente des Initiators) oder durch physikalische Inhomogenitäten (z.B. Hohlräume und unregelmäßig geformte Poren) wie die Aktivkohlen stark heterogen. Diese energetische Heterogenität bewirkt, dass die Adsorptionseenthalpie häufig logarithmisch mit der Bedeckung der Oberfläche sinkt.

Bei Adsorption von Substanzen aus der wässrigen Phase können die Adsorptionsisothermen an den AP sehr gut mit dem Freundlich-Modell ausgewertet werden:

$$a_{eq} = K_F (c_{eq})^{1/n} \quad (2-29)$$

$K_F$  und  $1/n$  sind empirische Konstanten der Freundlich Gleichung, die die Krümmung und den Anstieg der Isotherme charakterisieren. Eine doppelt-logarithmische Auftragung von  $a_{eq}$  gegen  $c_{eq}$  ermöglicht die Bestimmung von  $K_F$  und  $1/n$ . Der  $K_F$  -Wert der Freundlich-Gleichung ist ein Maß für die Adsorptionskapazität. Der Exponent  $1/n$  ist ein Maß für die Intensität der Adsorption und gibt damit den Grad der Nichtlinearität der Beziehung zwischen der Konzentration in Lösung und der adsorbierten Menge an. Ein kleiner Anstieg  $1/n$  ist durch eine große Adsorptionsenergie bedingt und steht für eine gute Adsorption bei geringen Konzentrationen.  $1/n$  ist eine temperaturabhängige Konstante, während  $K_F$  von der Temperatur und der Oberfläche des Adsorbens abhängt.

Die Freundlich-Gleichung wird auch für die Adsorption von gasförmigen Adsorptiven angewendet:

$$a_{eq} = K_F^g p^{1/n} \quad (2-30)$$

Die Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}$  wird durch den Druck  $p$  des Adsorptivs ersetzt.



Aus dem Langmuir-Modell ergibt sich bei der Adsorption von Substanzen aus der wässrigen Phase die Langmuir-Konstante  $K_L$  und die Adsorptionskapazität bei maximaler Bedeckung  $q_m$  /Langmuir (1918)/:

$$a_{eq} = \frac{q_m K_L c_{eq}}{1 + K_L c_{eq}} \quad (2-31)$$

$q_m$  die adsorbierte Menge Adsorbat pro g Adsorbens und ein Maß für die Adsorptionskapazität der AP bei maximaler Bedeckung. Voraussetzung ist, dass das Adsorbens eine homogene Oberfläche hat /Juang (1996)/.  $q_m$  ist abhängig von der Temperatur, der Adsorptivkonzentration  $c_0$ , der spezifischen Oberfläche  $S$ , der Textur des Adsorbens (Form und Größe der Poren, Verteilung der Porenradien) und der Konkurrenzadsorption von weiteren vorhandenen Adsorptiven bzw. des Lösungsmittels.

In dieser Arbeit werden Adsorptionsisothermen von Phenol aus wässriger Lösung aufgenommen. Die AP werden vor den Adsorptionsversuchen nicht hydrophilisiert. Untersuchungen zeigten, dass die Adsorption von organischen Substanzen aus wässriger Lösung an AP, wie z.B. Amberlite XAD-4 (siehe Abschnitt 1, Tab. 1.1) durch die Hydrophilisierung nicht beeinflusst wird /Rexwinkel (1999)/.

Um den Einfluss der Adsorptionstemperatur bei der Adsorption von Adsorptiven aus wässriger Lösung auf  $q_m$  zu untersuchen, werden die Adsorptionsversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Adsorption auf der Oberfläche  $S$  des Adsorbens kann mit Hilfe eines Reaktionsmodells beschrieben werden:

$$S_{frei} \leftrightarrow S_{ads} \quad (2-32)$$

in dem  $S_{frei}$  die Oberfläche der AP ist, die nicht mit Adsorbat bedeckt wird und  $S_{ads}$  die Oberfläche, die mit Adsorptiv-Molekülen bedeckt ist. Das Gleichgewicht zwischen der Bildung beider Oberflächen kann durch eine Konstante  $K_A$  beschrieben werden /Teng (1998)/:

$$K_A = \frac{S_{ads}}{S_{frei}} = \frac{q_m}{(q_0 - q_m)} \quad (2-33)$$

Durch Auftragung von  $K_A = f(T)$  kann z.B. die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von organischen Adsorptiven aus wässriger Lösung in Konkurrenz zur Adsorption von Wasser auf Adsorbensoberflächen untersucht werden.

### 2.3.4.2 Henry-Isotherme und der Henry-Koeffizient $He_a$

In einem kleinen Relativdruckbereich der Adsorptionsisotherme, in dem die Adsorbensoberfläche noch wenig bedeckt ist und daher die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen vernachlässigbar klein sind, kann das Henry-Gesetz angewendet werden. Bei der Adsorption gibt der Henry-Koeffizient  $He_a$  die lineare Anfangssteigung einer Adsorptionsisotherme wieder. Voraussetzung ist, dass der Adsorptivdruck  $p$  und damit die Beladung  $a_{eq}$  gegen Null geht. Mit  $a_{eq}$  als Beladung und dem Druck  $p$  des Adsorptivs ergibt sich die Henry-Isotherme:

$$a_{eq} = He_a \cdot p \quad (2-34)$$

Der Henry-Koeffizient charakterisiert im Anfangsbereich der Adsorptionsisotherme bei  $p \rightarrow 0$  die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens. Die Größe von  $He_a$  hängt von den Eigenschaften des Adsorptivs und des Adsorbens ab. Eine erste Einschätzung des Henry-Koeffizienten kann durch die lineare Regression des Langmuir Modells erfolgen:

$$He_a = q_m K_L \quad \text{bei } p \text{ (bzw. } c_{eq}) \rightarrow 0 \quad (2-35)$$

wobei  $q_m$  die Monoschichtkapazität und  $K_L$  die Langmuir-Konstante sind.

Die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten  $He_a$  kann mit folgender Gleichung berechnet werden /Groen (2002), Zhang (2001)/:

$$He_a = He_{a0} \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) \quad (2-36)$$

Hierbei sind  $He_{a0}$  der Pre-Exponentialfaktor und  $\Delta H^0$  die molare Adsorptionsenthalpie bei  $a_{eq} \rightarrow 0$ .

Die Auftragung von  $\ln He_a$  als Funktion von  $(1/T)$  ergibt eine lineare Abhängigkeit des Henry-Koeffizienten von  $1/T$ , aus deren Schnittpunkt und Anstieg  $He_{a0}$  und  $\Delta H^0$  bestimmt werden können.

Die Bestimmung von  $He_a$  ist nicht einfach, da hierzu einerseits sehr kleine Adsorptivdrücke erforderlich sind, andererseits  $He_a$ , je nach Adsorptiv, einen Bereich von sieben Größenordnungen bei üblichen Adsorptionstemperaturen abdecken kann.

### 2.3.4.3 Polarisierbarkeit der Adsorptive

Auch wenn ein Molekül kein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt, kann es durch den Einfluss eines elektrischen Feldes ein induziertes Dipolmoment  $\mu^*$  ausbilden. Das elektrische Feld kann von einem naheliegenden Ion oder polaren Molekül stammen. Dessen Ionenladung oder Dipol-Partialladung führt bei dem betrachteten Molekül zu einer Verzerrung der Elektronenverteilung, wodurch es einen elektrischen Dipol erhält. Der induzierte Dipol ist proportional zur anliegenden elektrischen Feldstärke  $E$ :

$$\mu^* = \alpha E \quad (2-37)$$

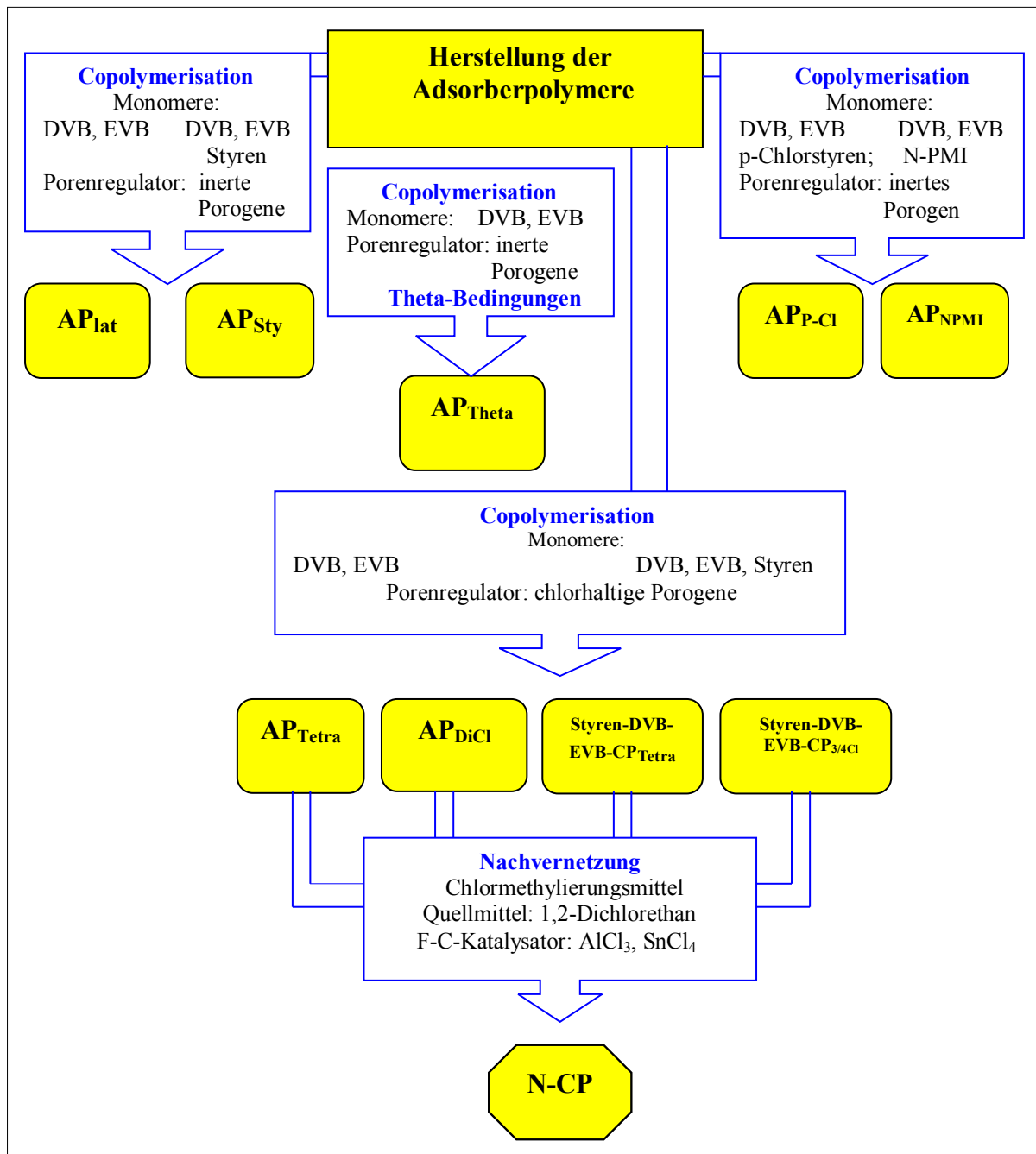
Hierbei sind  $\mu^*$ (Cm) das induzierte Dipolmoment im Molekül und  $E$  (V/m) die elektrische Feldstärke. Die Polarisierbarkeit des Moleküls ist durch den Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  ( $\text{C}^2\text{m}^2/\text{J}$ ) gekennzeichnet. Allgemein wird das Polarisierbarkeitsvolumen  $\alpha'$  [ $10^{-24}\text{cm}^3$  bzw.  $\text{\AA}^3$ ] angegeben:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \quad (2-38)$$

Je größer  $\alpha'$ , desto höher ist  $\alpha$  und umso stärker ist die Verzerrung der Elektronenverteilung, die ein elektrisches Feld in dem Molekül erzeugt.  $\alpha'$  ist von der Anzahl der Elektronen, die von der Kernladung des Moleküls angezogen werden, abhängig.  $\alpha'$  ist klein, wenn das Molekül wenig Elektronen hat und groß, wenn der Kern des Moleküls groß ist und von vielen Elektronen umgeben ist.  $\alpha$  und  $\alpha'$  stellen Tensor-Größen dar, deren Betrag auch von der Orientierung des Moleküls zum elektrischen Feld abhängt, außer bei hochsymmetrisch gebauten Molekülen, wie z.B.  $\text{CCl}_4$  und  $\text{SF}_6$ . In der Tabelle 6.6.4 (siehe Anhang 6) sind für einige Adsorptive das Polarisierbarkeitsvolumen  $\alpha'$  aufgelistet.

### 3 Experimentelles und Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung und Modifizierung hochporöser maßgeschneiderter AP für die Reinigung von Abwasser und Abluft von organischen Inhaltstoffen. Im Vordergrund steht vor allem die Herstellung hochporöser AP mit einer großen spezifischen Oberfläche und einem zugänglichen Porensystem für ausgewählte Adsorptive. Durch Variation der Synthesebedingungen wurde der Einfluss der Polymerisationsparameter auf die spezifische Oberfläche und Porenstruktur der AP eingehend untersucht. In der Abb.3.1 werden die Synthesemöglichkeiten, die Monomerzusammensetzung und die Bezeichnung der hergestellten AP gezeigt.



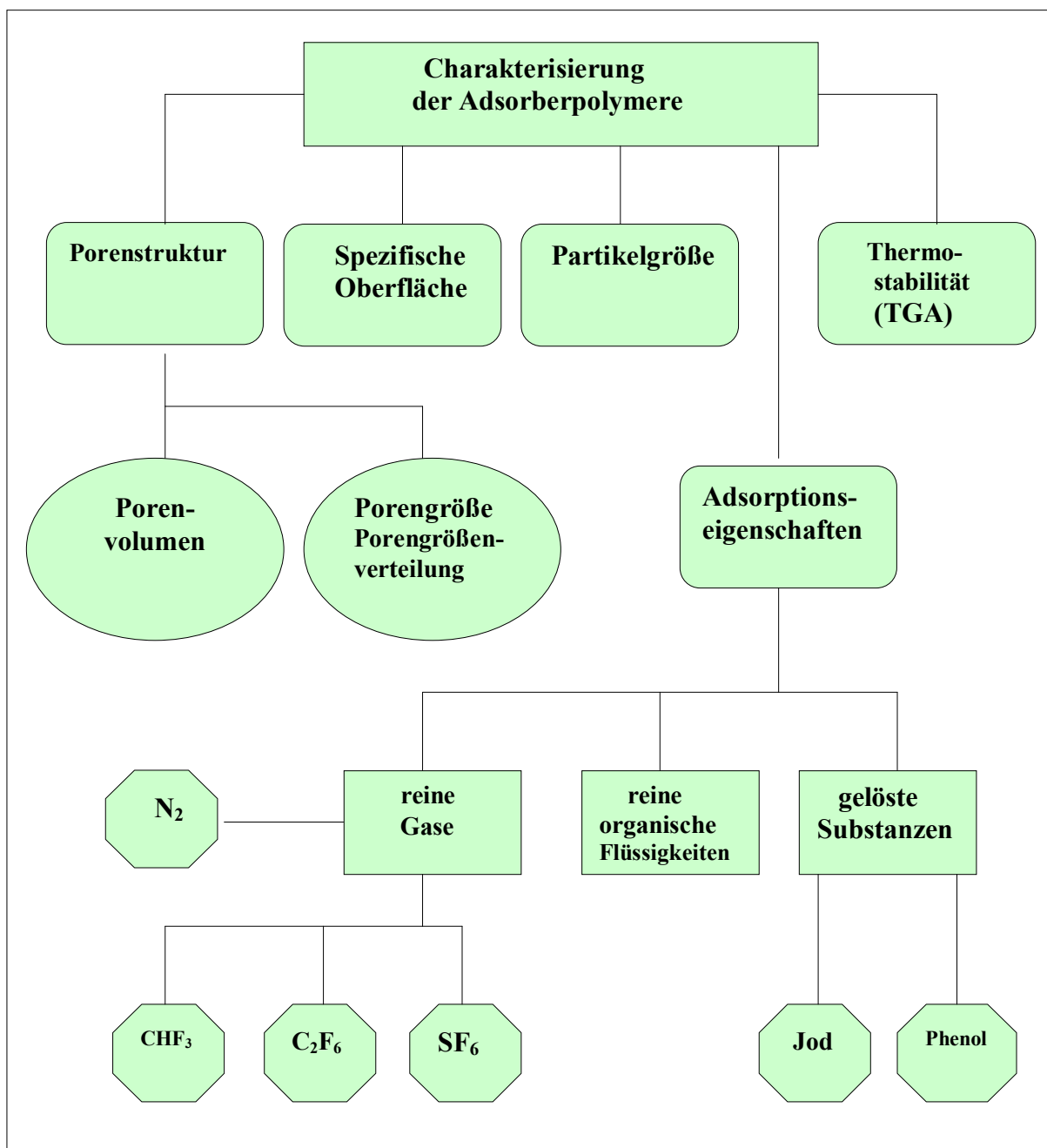
**Abb.3.1:** Variation der Synthesemöglichkeiten für die Darstellung der AP

Es wurden  $AP_{lat}$  und  $AP_{sty}$  in Gegenwart von inerten Porogenen und  $AP_{theta}$  in Gegenwart von inerten Porogenen unter Theta-Bedingungen hergestellt. Aus der Patentliteratur geht hervor, dass es von Vorteil ist, schon während der Suspensionspolymerisation einen möglichst hohen Anteil an Chlor-Substituenten in die Polymermatrix der AP einzubauen. Die Aufmerksamkeit wird besonders auf die Polymerisation von DVB und EVB in Gegenwart von chlorhaltigen Porogenen gerichtet. Durch Variation chlorhaltiger Porogene wurden hochvernetzte chlorhaltige AP ( $AP_{tetra}$  und  $AP_{diCl}$ ) und gering vernetzte chlorhaltige AP (Styren-DVB-EVB- $CP_{tetra}$  und Styren-DVB-EVB- $CP_{3Cl}$  und Styren-DVB-EVB- $CP_{4Cl}$ ) hergestellt. Die chlorhaltigen AP werden durch geeignete Chlormethylierungsmittel in Gegenwart von F-C-Katalysatoren nachvernetzt. Es entstanden hochporöse N-CP mit hohen spezifischen Oberflächen und zugänglichen Porensystem für ausgewählte Adsorptive, wie z.B. Phenol, Jod,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$ .

Eine weitere Möglichkeit Chlor-Substituenten in die Polymermatrix der AP einzubauen, ist die vernetzende Copolymerisation mit einem chlorhaltigen Monomeren, wie z.B. p-Chlorstyren ( $AP_{p-Cl}$ ). Der Einbau von sauerstoffhaltigen Substituenten erfolgte durch vernetzende Copolymerisation mit N-Phenylmaleimid ( $AP_{NPMI}$ ). Dabei wurde neben der spezifischen Oberfläche und der Porenstruktur auch die Polarität der Oberfläche der AP variiert.

Die Charakterisierung der Struktur der polymeren Matrix bildet einen wichtigen Ausgangspunkt, um detaillierte Informationen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften zu erhalten. Die Informationen können die Grundlage für neue Ansätze zur weiteren Optimierung der Porenstruktur bilden und andere Möglichkeiten zur strukturellen Modifizierung aufzeigen. Die makroskopischen Eigenschaften der AP werden von der chemischen Zusammensetzung und den Polymerisationsbedingungen, unter denen die AP hergestellt wurden, stark beeinflusst. In der Abbildung 3.2 sind die durchgeführten Möglichkeiten der Charakterisierung der makroskopischen Eigenschaften der AP zusammengestellt.

Die **chemische Zusammensetzung** der AP wurde mit Hilfe der Elementaranalyse in Zusammenarbeit mit der Humboldt-Universität zu Berlin ermittelt. Die Bestimmung der **spezifischen Oberfläche, der Porengröße und Porengrößenverteilung** der hergestellten AP erfolgte durch Messung der Adsorptions-Isothermen von  $N_2$  bei 77K und Auswertung nach der BET-Methode und der BJH-Methode. Die Messungen wurden mit der Sorptionsapparatur ASAP 2000 in Zusammenarbeit mit dem An-Institut der Technischen Fachhochschulen Berlin sowie mit der Sorptionsapparatur (Gemini 2375) im Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt. Die Ermittlung der **Temperaturbeständigkeit** der AP erfolgte mit Hilfe thermogravimetrischer Untersuchungen (TGA) in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemie der Technischen Universität Szczecin. Weiterhin wurden an ausgewählten AP Untersuchungen zur **Partikelgrößenverteilung** im Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin und in Zusammenarbeit mit Fa. Coulter durchgeführt.



**Abb.3.2:** Charakterisierung der makroskopischen Eigenschaften der hergestellten AP

Das *Adsorptions- und Quellverhalten* der AP wurde in gemahlenen und ungemahlenen Zustand mit Toluol und einer Auswahl weiterer reiner Lösungsmittel im Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin und im Institut für Polymerforschung Dresden untersucht. Es folgen Adsorptionsversuche von Phenol und Jod aus wässriger Lösung im Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin in Zusammenarbeit mit dem Institut für Chemie der Technischen Universität Szczecin und Untersuchungen zur Gasadsorption mit  $N_2$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  im I.-N.-Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Berlin

### 3.1 Herstellung der AP

In diesem Abschnitt wird die Herstellung latent poröser Adsorberpolymere beschrieben.

Der Begriff „latent poröse AP“ wird in der Patentliteratur für AP verwendet, die in Gegenwart von inerten Stoffen hergestellt wurden. Die Inertstoffe werden auch als Porogene bezeichnet. Sie werden nach der Polymerisation wieder aus dem Polymeren entfernt und sind zusammen mit dem Vernetzeranteil für den Grad der Porosität der AP verantwortlich. In dieser Arbeit werden auch AP in Gegenwart von chlorhaltigen Porogenen hergestellt. In Abhängigkeit von den Eigenschaften der Porogene und der gewählten Polymerisationsbedingungen wird in dieser Arbeit die Bezeichnung der AP nach den Polymerisationsbedingungen unterteilt (siehe Tab.3.1.1).

**Tab.3.1.1:** Bezeichnung der hergestellten latent porösen AP, Variation der Monomere, Porogene und Polymerisationsbedingungen bei der Herstellung der AP

Bezeichnung der AP	Variation der Monomere	Variation der Porogene	Variation der Polymerisationsbedingungen
AP <sub>lat</sub>	DVB, EVB	inerte Porogene	Temperatur Stoffmengenanteil an DVB
AP <sub>Sty</sub>	DVB, EVB, Styren	inerte Porogene	Temperatur, Stoffmengenanteil an DVB
AP <sub>Theta</sub>	DVB, EVB	chlorhaltige und inerte Porogene	Theta-Bedingungen
AP <sub>Tetra</sub>	DVB, EVB	Tetrachlormethan und inerte Porogene	Temperatur, Stoffmengenanteil an DVB Anteil der wässrigen Phase AIBN-Konzentration
Styren-DVB-EVB-CP <sub>Tetra</sub>	DVB, EVB, Styren	Tetrachlormethan und inerte Porogene	Temperatur Stoffmengenanteil an DVB
AP <sub>Dicl</sub>	DVB, EVB	1,2-Dichlorethan	Anteil der wässrigen Phase
Styren-DVB-EVB-CP <sub>Dicl</sub>	DVB, EVB, Styren	1,2-Dichlorethan	Temperatur Stoffmengenanteil an DVB
Styren-DVB-EVB-CP <sub>3Cl</sub> Styren-DVB-EVB-CP <sub>4Cl</sub>	DVB, EVB, Styren	Trichlorethylen und Tetrachlorethylen	Temperatur Stoffmengenanteil an DVB
AP <sub>P-Cl</sub>	DVB, EVB, p-Chlorstyren (p-Clsty)	Butylacetat	Stoffmengenanteil an p-Chlorstyren
AP <sub>NPMI</sub>	DVB, EVB, N-Phenylmaleimid (NPMI)	Butylacetat	Stoffmengenanteil an N-Phenylmaleimid

Die AP werden in einem einstufigen Standard-Polymerisationsverfahren hergestellt

(siehe Anhang 1, Abschnitt 6.1.1). Als Porogene werden inerte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und chlorhaltige Porogene eingesetzt. Bei dem einstufigen Verfahren ist die Porosität und damit auch die Größe der spezifischen Oberfläche durch die Art und Zusammensetzung der Porogene steuerbar.

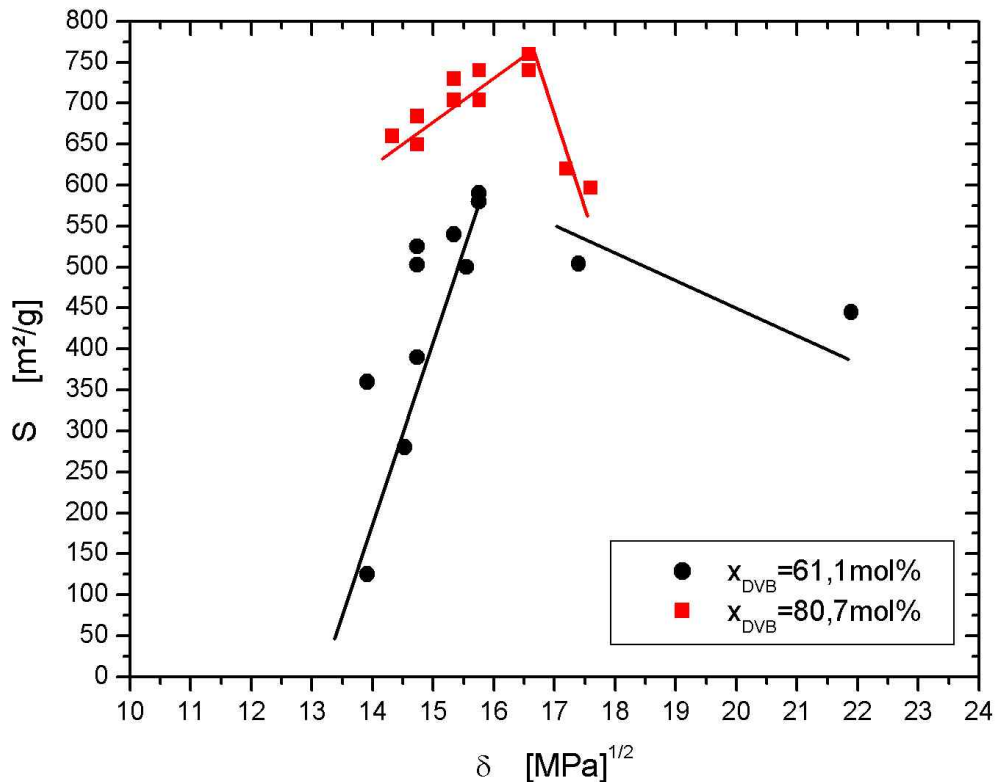
### **3.1.1 Einfluss der Polymerisationsbedingungen in der Suspensionspolymerisation auf die spezifische Oberfläche latent poröser AP ( $AP_{lat}$ )**

In diesem Abschnitt wird der Einfluß des Löslichkeitsparameters und der relative Dielektrizitätszahl der Porogene auf die spezifische Oberfläche der  $AP_{lat}$  untersucht. Es wurden auch AP unter thermodynamisch vergleichbaren Polymerisationsbedingungen hergestellt ( $AP_{Theta}$ ). Die  $AP_{lat}$  und  $AP_{Theta}$  wurden nach einem Standard-Polymerisationsverfahren in Gegenwart von ausgewählten inerten Porogenen und Porogenmischungen (Lm1 und Lm2) hergestellt (siehe Anhang 1, Abschnitt 6.1.2.1 und 6.1.2.2). Die Auswahl der Porogene erfolgte nach der Höhe der Siedepunkte ( $K_p > 60^\circ C$ ) und der geringen Löslichkeit in Wasser.

#### **3.1.1.1 Löslichkeitsparameter und relative Dielektrizitätszahl der Porogene**

Die Löslichkeitsparameter der verwendeten Porogene und Porogenmischungen wurden wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben wurde, aus der Verdampfungsenthalpie bei der Polymerisationstemperatur berechnet. Die Werte der Verdampfungsenthalpie wurden der Literatur entnommen bzw. aus der Wärmekapazität bei der Polymerisationstemperatur mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes bzw. aus den Dampfdrücken und den molaren Volumen bei der Polymerisationstemperatur mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechnet. Als Monomere kam ausschließlich eine 60%ige ( $x_{DVB} = 61,1\text{mol\%}$ ,  $x_{EVB} = 38,9\text{mol\%}$ ) und 80%ige ( $x_{DVB} = 80,7\text{mol\%}$ ,  $x_{EVB} = 19,3\text{mol\%}$ ) DVB-EVB-Lösung zum Einsatz (Anhang 1, Abschnitt 6.1.2.1). Die spezifischen Oberflächen der  $AP_{lat}$  wurden in der Abbildung als Funktion der Löslichkeitsparameter der eingesetzten Porogene und Porogenmischungen bei der Polymerisationstemperatur dargestellt (Abb.3.1.1).

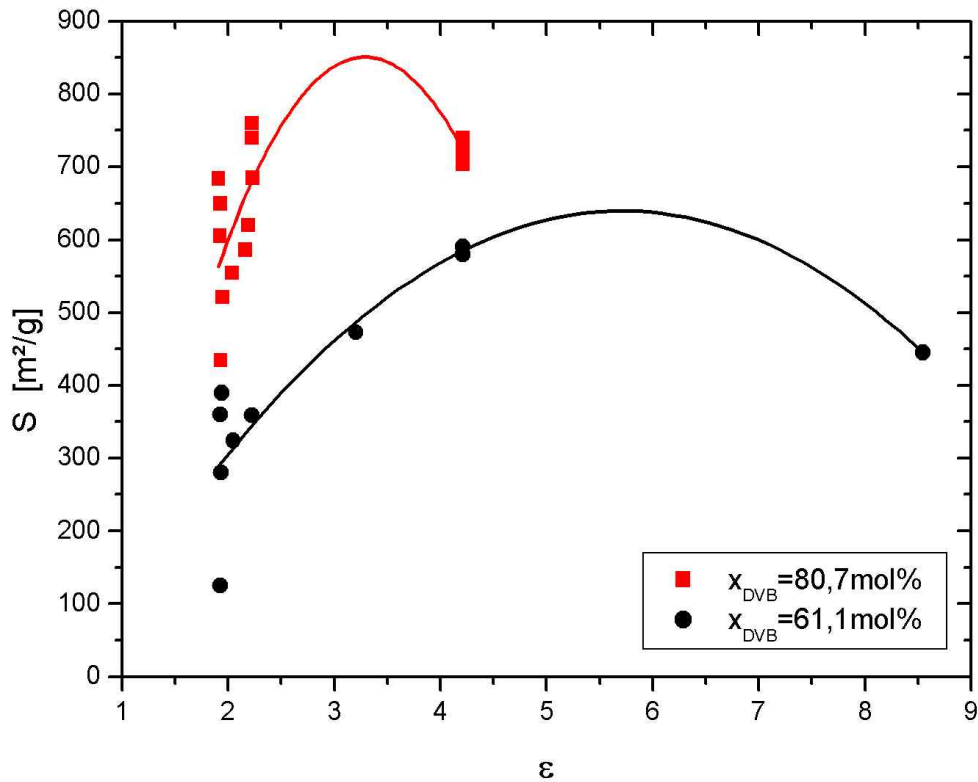




**Abb.3.1.1:** Einfluss des Löslichkeitsparameters der Porogene und Porogenmischungen bei der Polymerisationstemperatur auf die spezifische Oberfläche der  $AP_{lat}$  ( $x_{DVB} = 61,1 \text{ mol\%}$  und  $80,7 \text{ mol\%}$ )

In Abhängigkeit von  $x_{DVB}$  hat der Löslichkeitsparameter der Porogene bei der Polymerisationstemperatur unterschiedlichen Einfluss auf die spezifische Oberfläche der  $AP_{lat}$ . Wird der Stoffmengenanteil  $x_{DVB}$  von 61,1 auf 80,7 mol% gesteigert, werden durch den Einsatz von Porogenen oder Porogenmischungen mit einem Löslichkeitsparameter von 15,8 bis 16,6 (MPa)<sup>1/2</sup>  $AP_{lat}$  mit hohen Spezifische Oberflächen bis 760 m²/g hergestellt. In diesem Bereich wurde Toluol und Butylacetat als Porogene eingesetzt. Toluol wird auch in der industriellen Darstellung der  $AP_{lat}$ , wie z.B. Wofatit EP61 (Abschnitt 1, Tab. 1.1), als Porogen eingesetzt. Jedoch wurden dabei  $AP_{lat}$  mit spezifischen Oberflächen <500 m²/g hergestellt.

Einen Einfluss auf die spezifische Oberfläche der  $AP_{lat}$  hat auch die relative Dielektrizitätszahl der Porogene (Abb.3.1.2). Der Zusammenhang zwischen dem Löslichkeitsparameter und der relativen Dielektrizitätszahl der Porogene ist in Abschnitt 2.1.1.3.1. dargestellt. Zur Auswertung werden die Versuche herangezogen, die in Gegenwart von reinen Porogenen durchgeführt wurden. Die relative Dielektrizitätszahl der Porogene bei der Polymerisationstemperatur wurden der Literatur entnommen /Beilstein/.



**Abb.3.1.2:** Spezifische Oberfläche der  $AP_{lat}$  als Funktion der relativen Dielektrizitätszahl der Porogene und Porogenmischungen bei der Polymerisationstemperatur (AP aus  $x_{DVB} = 61,1 \text{ mol\%}$  und  $80,7 \text{ mol\%}$ )

Im Bereich der relativen Dielektrizitätszahl von 2,0 bis 3,0 steigt die spezifische Oberfläche der  $AP_{lat}$  mit  $x_{DVB} = 80,7 \text{ mol\%}$  sehr stark an und erreicht  $760 \text{ m}^2/\text{g}$ . Im Bereich von 3,0 bis 4,0 ist ein Maximum in der Funktion zu erwarten. Es ist möglich, dass bei dem Einsatz von Porogenen und Porogenmischungen mit einer relativen Dielektrizitätszahl zwischen 3,0 und 4,0  $AP_{lat}$  hergestellt werden können, die spezifische Oberflächen  $>850 \text{ m}^2/\text{g}$  erreichen. Der optimale Bereich der Löslichkeitsparameter und relativen Dielektrizitätszahl der Porogene hängt von dem Stoffmengenanteil an Vinyl- und Ethylgruppen in der DVB-EVB-Lösung ab (Tab.3.1.2).

**Tab.3.1.2:** Stoffmengenanteil an Vinyl- und Ethylgruppen in der DVB-EVB-Lösung

$AP_{lat}$ hergestellt aus	
61,1 mol% DVB-EVB-Lösung	80,7 mol% DVB-EVB-Lösung
61,1 mol% DVB	80,7 mol% DVB
38,9 mol% EVB	19,3 mol% EVB
= 87,9 mol% Vinylgruppen	= 94,7 mol% Vinylgruppen
= 12,1 mol% Ethylgruppen	= 5,3 mol% Ethylgruppen

Die Verringerung der Vinylgruppenkonzentration von 94,7mol% auf 87,9mol% und Erhöhung der Ethylgruppen-Konzentration von 5,3mol% auf 12,1mol% im Polymerisationsansatz bewirkt eine Verschiebung des optimalen Bereiches des Löslichkeitsparameters der Porogene zu kleineren Werten von 16,6 auf 15,8 (MPa)<sup>1/2</sup> und der relativen Dielektrizitätszahl der Porogene zu höheren Werten von 2,0 bis 3,0 auf 4,5 bis 7,5, in dem die höchst mögliche spezifische Oberfläche der AP<sub>lat</sub> unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen erreicht werden kann.

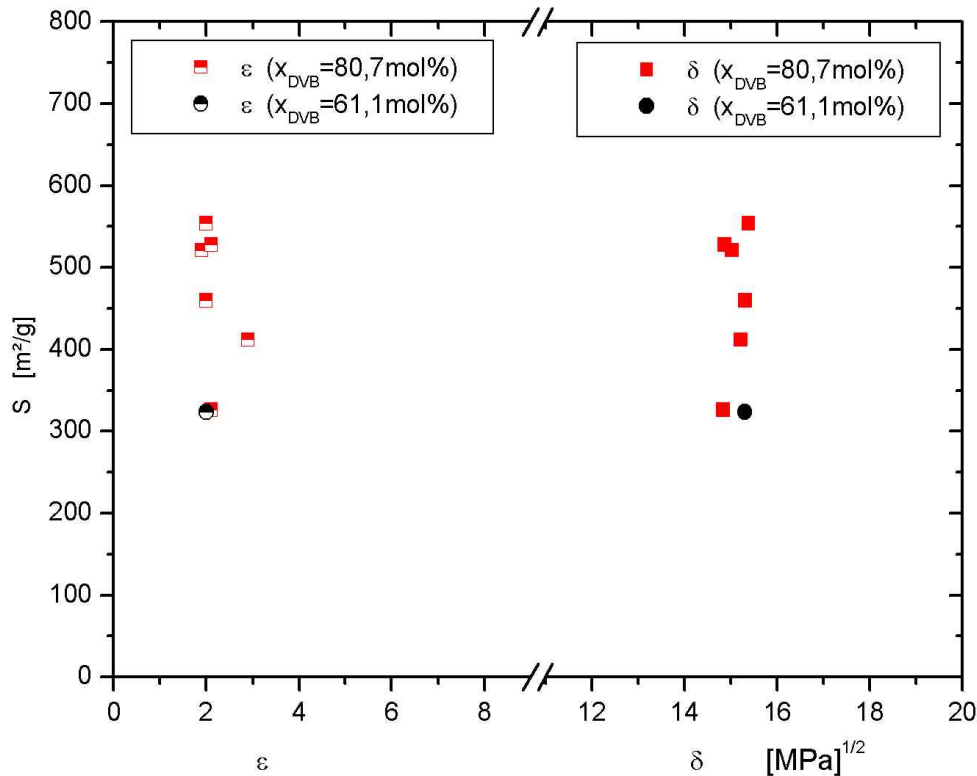
Durch den Einsatz von reinem Divinylbenzen ( $x_{DVB} = 100\text{mol}\%$ ) bei der Darstellung der AP<sub>lat</sub> wird sich der optimale Bereich des Löslichkeitsparameters zu grösseren Werten ( $>16,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ) und der relativen Dielektrizitätszahl in Richtung kleiner Werte ( $<2,0$ ) verschieben. Eine Veränderung der Zusammensetzung hydrophober Monomere verlangt zur Erreichung einer großen spezifischen Oberfläche modifizierter AP<sub>lat</sub>, eine Variation der Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelmischungen mit unterschiedlichem optimalem Bereich des Lösungsmittelparameters und der relativen Dielektrizitätszahl. Außerdem ermöglicht die Kenntnis des Löslichkeitsparameters und der relativen Dielektrizitätszahl der Porogene bzw. Porogenmischungen die Größe der spezifischen Oberfläche der AP<sub>lat</sub> schon vor Beginn der radikalischen Polymerisation der Monomeren in der Dispersions- oder Suspensionspolymerisation durch gezielten Einsatz von geeigneten Porogenen oder Porogenmischungen einzustellen.

### 3.1.1.2 Polymerisation unter Theta-Bedingungen (AP<sub>Theta</sub>)

Die Bestimmung von Theta-Gemischen konnte nicht direkt an den AP<sub>Theta</sub> erfolgen, da sich vernetzte Polymere dieser Untersuchungsmethode entziehen. Als Model für die DVB-Netzwerke wurde deshalb ein lineares hochmolekulares Polystyren gewählt. Die Bestimmung der Theta-Zusammensetzungen erfolgten bei der Polymerisationstemperatur, d.h. bei ca. 65°C. Anknüpfend an die aus der Literatur erhältlichen Theta-Lösungsmittel und Theta-Lösungsmittelmischungen für Polystyren bei verschiedenen Theta-Temperaturen, wurden an Polystyren die Theta-Zusammensetzung, der in Abschnitt 3.1.1.1 verwendeten Porogene und Porogenmischungen bei konstanter Temperatur bzw. die Theta-Temperatur bei konstanter Porogenzusammensetzung bestimmt. Die ermittelten Theta-Temperaturen lagen innerhalb des Bereiches von 55 °C bis 79°C.

Die Theta-Bedingungen für Polystyren wurden auf das Monomersystem DVB und EVB übertragen und Polymerisationsversuche durchgeführt. Die AP<sub>Theta</sub> wurden nach der Standardsuspensionspolymerisation bei der Theta-Temperatur und unter Zusatz der Theta-Lösungsmittel bzw. Theta-Lösungsmittelmischung hergestellt (siehe Anhang 1, Abschnitt 6.1.1). Wie im Abschnitt 3.1.1.1 war  $x_{DVB} = 61,1\text{mol}\%$  und  $80,7\text{mol}\%$ . Die unter Theta-Bedingungen hergestellten AP<sub>Theta</sub> (Tab. 6.1.2.2, Anhang 1) wurden hier nur untereinander verglichen, da die Polymerisationstemperaturen geringer waren als bei der Herstellung der AP<sub>lat</sub> (Abschnitt 3.1.1.1).

Für die Theta-Lösungsmittel und Theta-Lösungsmittelmischungen wurden die Löslichkeitsparameter und die relative Dielektrizitätszahl ermittelt und der Einfluß auf die spezifische Oberfläche der  $AP_{\text{Theta}}$  untersucht. Im Vordergrund der Untersuchungen stand die Frage, ob unter Theta-Bedingungen die Löslichkeitsparameter und relative Dielektrizitätszahl der Porogene vergleichbar sind (Abb.3.1.3).



**Abb. 3.1.3:** Spezifische Oberfläche der  $AP_{\text{Theta}}$  in Abhängigkeit von dem Löslichkeitsparameter  $\delta$  und der relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  der Theta-Lösungsmittelmischungen bei der Theta-Temperatur ( $x_{\text{DVB}} = 61,1 \text{ mol\%}$  und  $80,7 \text{ mol\%}$ )

Wird  $x_{\text{DVB}}$  von  $61,1 \text{ mol\%}$  auf  $80,7 \text{ mol\%}$  erhöht, steigt die spezifische Oberfläche der  $AP_{\text{Theta}}$  von  $324 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $554 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Löslichkeitsparameter unpolarer Theta-Lösungsmittel und Lösungsmittelmischungen für die DVB-EVB-Lösung ( $x_{\text{DVB}} = 61,1 \text{ mol\%}$  und  $80,7 \text{ mol\%}$ ) liegen in einem engen Bereich von  $14,9$  bis  $15,3 (\text{MPa})^{1/2}$ , der Bereich der relativen Dielektrizitätszahl zwischen  $1,9$  und  $2,9$ . Polystyren hat einen Löslichkeitsparameter von  $15,8 (\text{MPa})^{1/2}$  (berechnet) bzw.  $18,0 (\text{MPa})^{1/2}$  (Elias (1975)) und eine relative Dielektrizitätszahl von  $2,3$ . Durch die Einstellung von Theta-Bedingungen werden der Löslichkeitsparameter und die relative Dielektrizitätszahl der verwendeten Theta-Lösungsmittelmischungen vergleichbar.

Im gleichen Bereich der relativen Dielektrizitätszahl haben die  $AP_{\text{lat}}$  ( $x_{\text{DVB}} = 80,7 \text{ mol\%}$ ) eine höhere und die  $AP_{\text{lat}}$  ( $x_{\text{DVB}} = 61,1 \text{ mol\%}$ ) eine vergleichbare spezifische Oberfläche wie die  $AP_{\text{Theta}}$ . Um den optimalen Bereich der relativen Dielektrizitätszahl für eine hohe spezifische Oberfläche der  $AP_{\text{Theta}}$  zu ermitteln, sind weitere Polymerisationen unter Thetabedingungen notwendig.

### 3.1.1.3 Zusammenfassung

Das Ziel der hier beschriebenen Arbeiten war die Darstellung hochporöser  $AP_{lat}$  und unter Theta-Bedingungen hergestellter  $AP_{Theta}$ , deren spezifische Oberfläche und damit Porosität in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen variabel eingestellt werden kann.

Die spezifischen Oberflächen der  $AP_{lat}$  und  $AP_{Theta}$  wurden in Abhängigkeit von dem Löslichkeitsparameter und der relativen Dielektrizitätszahl der eingesetzten Porogene und Porogenmischungen bei der Polymerisationstemperatur untersucht. Zum Vergleich hat Polystyren einen Löslichkeitsparameter von  $15,8 \text{ (MPa)}^{1/2}$  und eine relative Dielektrizitätszahl von 2,3.

Durch den Einsatz von Porogenen und Porogenmischungen mit einem Löslichkeitsparameter von 15,8 bis  $16,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$  und einer Relativen Dielektrizitätszahl von 2,0 bis 3,0 wurden  $AP_{lat}$  mit  $x_{DVB}=80,7\text{mol}\%$  hergestellt, die eine hohe spezifische Oberfläche bis  $760 \text{ m}^2/\text{g}$  haben. In diesem Bereich wurde Toluol und Butylacetat als Porogene eingesetzt. Toluol wird auch in der industriellen Darstellung der  $AP_{com}$  (z.B. Lewatit EP61, siehe Abschnitt 1, Tab. 1.1) als Porogen eingesetzt. Jedoch wurden dabei  $AP_{com}$  mit spezifischen Oberflächen  $<500 \text{ m}^2/\text{g}$  hergestellt.

Der Einsatz von Porogen mit einer relativen Dielektrizitätszahl im Bereich von 3,0 bis 4,0 sollte zu einer weiteren Steigerung der spezifischen Oberfläche der  $AP_{lat}$   $>850 \text{ m}^2/\text{g}$  führen. Eine Verringerung von  $x_{DVB}$  in den  $AP_{lat}$  bewirkte eine Verschiebung des optimalen Bereiches des Löslichkeitsparameters der Porogene zu kleineren Werten von  $16,6$  auf  $15,8 \text{ (MPa)}^{1/2}$  und der relativen Dielektrizitätszahl der Porogene zu höheren Werten von 2,0 bis 3,0 auf 4,5 bis 7,5, in dem die höchst mögliche spezifische Oberfläche der  $AP_{lat}$  unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen erreicht werden kann. Wird reines Divinylbenzol ( $x_{DVB}=100\text{mol}\%$ ) bei der Darstellung der  $AP_{lat}$  eingesetzt, sollte sich der optimale Bereich des Löslichkeitsparameters der Porogene zu grösseren Werten ( $>16,6 \text{ (MPa)}^{1/2}$ ) und der relativen Dielektrizitätszahl in Richtung kleiner Werte ( $<2,0$ ) verschieben.

Die spezifische Oberfläche unter Thetabedingungen hergestellter  $AP_{Theta}$  liegt, in Abhängigkeit von  $x_{DVB}$ , im Bereich von  $324$  bis  $554 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Löslichkeitsparameter unpolarer Theta-Lösungsmittel und Lösungsmittelmischungen liegen in einem engen Bereich von  $14,9$  bis  $15,3 \text{ (MPa)}^{1/2}$  und die relative Dielektrizitätszahl im Bereich von 1,9 bis 2,9. Durch die Einstellung von Thetabedingungen werden der Löslichkeitsparameter und die Relative Dielektrizitätszahl der verwendeten Theta-Lösungsmittelmischungen vergleichbar.

Durch Variation der Polymerisationsbedingungen, wie z.B. der Löslichkeitsparameter und der relativen Dielektrizitätszahl der eingesetzten Porogene und Porogenmischungen ist es möglich, die spezifische Oberfläche der  $AP_{lat}$  für den jeweiligen Anwendungsbereich zu variieren. Es können  $AP_{lat}$  mit hohen spezifischen Oberflächen und hoher Porosität hergestellt werden aber auch  $AP_{lat}$  mit einer kleineren spezifischen Oberfläche und geringerer Porosität. Unter Thetabedingungen werden  $AP_{Theta}$  mit einer vergleichbaren spezifischen Oberfläche und geringer Porosität hergestellt.

Dieses Modell zur Einschätzung der spezifischen Oberfläche und Porosität der AP vor ihrer Herstellung wird für eine kommerzielle Anwendung interessant sein.

### 3.1.2 Variation der chemischen Struktur der AP in der Suspensionspolymerisation

Für die praktische Anwendung der AP ist neben der spezifischen Oberfläche und der Porenstruktur auch die Polarität ihrer Oberfläche von entscheidender Bedeutung. Man kann ferner davon ausgehen, daß eine hohe spezifische Oberfläche bzw. ein großes Meso- und Mikroporenvolumen bei relativ kleinen Porenradien mit einer hohen Adsorptionskapazität der AP verbunden ist.

Aus der Kenntnis dieser Größen lassen sich wichtige Schlußfolgerungen für die Synthese und für die Anwendung der AP ziehen. Eine hohe Hydrophobizität ist die Voraussetzung für eine selektive Adsorption von vielen organischen Komponenten aus Wasser oder feuchter Luft. Die Hydrophobizität der AP wird durch die Polarität der inneren und äusseren Oberfläche bestimmt. Durch Einführung zusätzlicher geeigneter Monomere in die polymere Matrix wird nicht nur die Struktur der polymeren Matrix verändert, sondern auch aufgrund spezieller Monomereigenschaften die Eigenschaften, es kann z.B. die thermische Stabilität der Adsorberpolymere verbessert werden.

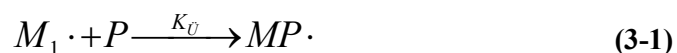
Für die Einführung von Substituenten in die Polymermatrix der AP wurden verschiedene Möglichkeiten gewählt:

1. Die Zusammensetzung der DVB-EVB-Lösung wurde konstant gehalten und durch geeignete chlorhaltige Porogene oder Porogenmischungen in der Suspensionspolymerisation Chlor- oder Chlormethylgruppen in die polymere Matrix eingeführt.
2. Die Monomerzusammensetzung wurde durch Zugabe geeigneter zusätzlicher Monomere, wie p-Chlorstyren und N-Phenylmaleimid zu der DVB-EVB-Lösung variiert.
3. Es folgte die Chlormethylierung und Nachvernetzung der polymeren Matrix gering und hochvernetzter AP durch geeignete Reagenzien. Dabei war die Zugänglichkeit der gesamten polymeren Matrix für das Chlormethylierungsreagenz von großer Bedeutung.

Die Aufmerksamkeit wird besonders auf die Polymerisation von DVB und EVB in Gegenwart von chlorhaltigen Porogenen sowie auf die Copolymerisation der Monomere mit Chlor-Derivaten des Styrens gerichtet. Eine Voraussetzung für die Herstellung von hochporösen AP ist, während der Suspensionspolymerisation einen möglichst hohen Anteil an Chlor-Substituenten in die Polymermatrix einzubauen.

### 3.1.2.1 Polymerisation in Gegenwart von Tetrachlormethan ( $AP_{\text{Tetra}}$ und Styren-DVB-EVB- $CP_{\text{Tetra}}$ ) und 1,2-Dichlorethan ( $AP_{\text{Diel}}$ und Styren-DVB-EVB- $CP_{\text{Diel}}$ )

Werden gesättigte halogenierte Kohlenwasserstoffe als Porogen (P) oder in Porogenmischungen in der Suspensionspolymerisation eingesetzt, findet neben der radikalischen Polymerisation der Monomere ( $M_1$ ) eine Konkurrenzreaktion statt. Die polymere Matrix wird durch Übertragungsreaktion über dies chloriert bzw. chlormethyliert:



Im Vorfeld der Untersuchungen wurden für die Suspensionspolymerisation chlorhaltige Porogene nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie Siedepunkt, Löslichkeit in Wasser und Übertragungskonstante  $K_U$  ausgewählt und in der Tabelle 3.1.3 zusammengestellt.

**Tab.3.1.3:** Siedepunkte, Löslichkeit in Wasser und Übertragungskonstante  $K_U$  ausgewählter inerter und chlorhaltiger Porogene bei der Polymerisation von Styren ( $M_1$ ) /Handbook (1996)/Bandrup (1989)/

Porogen (P)	Kp [°C]	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O bei 25°C [g/l]	K <sub>U</sub> [10 <sup>-4</sup> ] bei		
			60°C	80°C	100°C
Benzen	80,1	0,7	0,018	0,059	0,31
Cyclohexan	80,0	unlöslich	0,024	0,066	0,31
Toluen	110,6	0,5	0,125	0,31	0,53
Tetrachlormethan	76	0,8	90	130	181
Trichlormethan	61,2	8,0 (20°C)	0,5	/	/
1,2-Dichlorethan	83,0	8,0	/	/	/

Die Übertragungskonstante  $K_U$  ist stark temperaturabhängig. Die Reaktivität eines Porogens (P) bezüglich der Übertragungsreaktion mit einem Makroradikal ( $M \cdot$ ) kann so groß werden, dass jedes Polymerradikal in einer Übertragungsreaktion mit einem Porogenmolekül reagiert, wodurch sich an den Enden der Polymerketten fast ausschließlich Überträgerbruchstücke befinden. Die ausgewählten chlorhaltigen Porogene sollten einen Siedepunkt zwischen 60 und 90°C und eine geringe Löslichkeit in Wasser aufweisen. Als gesättigte chlorhaltige Porogene wurden Tetrachlormethan und 1,2-Dichlorethan eingesetzt. In weiteren Versuchen wurden ungesättigte chlorhaltige Kohlenwasserstoffe wie Trichlorethylen und Tetrachlorethylen gleichzeitig als Porogen und Monomer eingesetzt.

In der radikalischen Suspensionspolymerisation können die Radikale auf die Monomere Divinylbenzen (DVB) und Ethylvinylbenzen (EVB) und die chlorhaltigen Porogene (P) übertragen werden.

Bei der Polymerisation in Gegenwart von Tetrachlormethan können auch mit dem Initiator gestartete Ketten durch Übertragung zum Tetrachlormethan ( Telomerisierung) beendet werden (Abb.2, Anhang A). Neben der Telomerisierung, die auch als eine kurze radikalische Polyadditionsreaktion aufzufassen ist, kann an den freien Vinylgruppen von DVB und EVB auch neben der radikalische Addition von Tetrachlormethan eine radikalische Substitutionsreaktion an den Ethylgruppen von EVB in Gegenwart von Tetrachlormethan ablaufen. Aufgrund dessen muß man in dem  $AP_{Tetra}$  und Styren-DVB-EVB- $CP_{Tetra}$  auch mit den dargestellten Produktstrukturen rechnen.

Die Suspensionspolymerisation erfolgte nach dem Standard-Polymerisationsverfahren (Anhang 1, Abschnitt 6.1.1). Tetrachlormethan wurde in den Suspensionspolymerisationen als reines Porogen oder in einer Mischung mit einem anderen aus Abschnitt 3.1.1 bekannten Porogen eingesetzt. Bei der Herstellung der hochporösen  $AP_{Diel}$  und gering vernetzten Styren-DVB-EVB- $CP_{Diel}$  wurde der Stoffmengenanteil an 1,2-Dichlormethan  $x_{Diel}$  konstant gehalten. Im Verlauf der Untersuchungen wurden der Chlorgehalt und die spezifische Oberfläche der hergestellten hochporösen  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{Diel}$  und gering vernetzten Styren-DVB-EVB- $CP_{Tetra}$  und Styren-DVB-EVB- $CP_{Diel}$  sofort ermittelt, so daß die Polymerisationsparameter schnell variiert werden konnten. In der Tabelle 3.1.4 sind die Variationsbereiche der Polymerisationsparameter in der Suspensionspolymerisation zusammengestellt.

**Tab.3.1.4:** Variationsbereiche der Polymerisationsparameter der Suspensionspolymerisation von DVB, EVB und Styren in Gegenwart von Tetrachlormethan bzw. 1,2-Dichlorethan

Polymerisationsparameter		Variationsbereich
Polymerisationstemperatur		65 - 75 °C
Initiatorkonzentration 2,2'-Azo-di-isobutyronitril (AIBN) ( $c_{AIBN}$ )		0,036mol/l - 0,545mol/l
Stoffmengenanteil an Divinylbenzen ( $x_{DVB}$ )		2,5mol% - 80,7mol%
Stoffmengenanteil an Tetrachlormethan ( $x_{Tetra}$ ) (bezogen auf Lösungsmittelphase)		59,9mol% - 100mol%
Volumenkonzentration der wässrigen Phase ( $\phi_{H2O}$ ) (bezogen auf gesamte organische Phase)		37,4vol% - 81,7vol%

Die Polymerisationstemperatur wurde unter Normaldruck nur bis auf 75°C gesteigert werden, da Tetrachlormethan bei 76°C siedet. Die Polymerisationsparameter der hergestellten  $AP_{Tetra}$  und Styren-DVB-EVB- $CP_{Tetra}$  sind im Abschnitt 6.1.2.3 und 6.1.2.4 (Anhang 1) und der  $AP_{Diel}$  und Styren-DVB-EVB- $CP_{Diel}$  im Abschnitt 6.1.2.5 zusammengestellt.

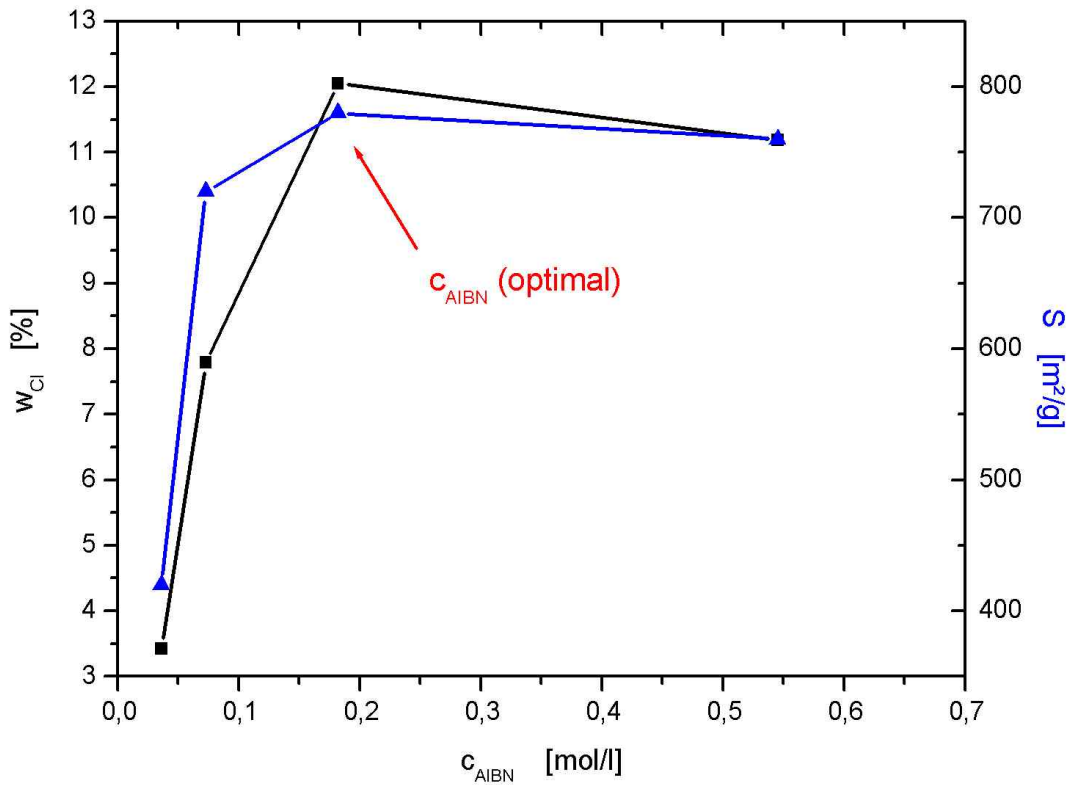


- **Polymerisationstemperatur**

Die Variation der Polymerisationstemperatur wurde bei der Herstellung der  $AP_{Tetra}$  durchgeführt. Die Polymerisationen wurden bei konstantem  $x_{DVB}=80,7\text{mol}\%$  und  $x_{Tetra} = 100\text{mol}\%$  durchgeführt. Die Initiatorkonzentration betrug, wie bei der Herstellung der  $AP_{lat}$  (siehe Abschnitt 3.1.1)  $c_{AIBN}=0,036\text{ mol/l}$ . Neben der Polymerisation läuft die radikalische Chlorierung der polymeren Matrix der  $AP_{Tetra}$  als Konkurrenzreaktion ab. Ein Teil der gebildeten Radikale steht der eigentlichen Polymerisationsreaktion nicht zur Verfügung. Als Ergebnis der parallel ablaufenden Reaktionen erhält man chlorhaltige  $AP_{Tetra}$  mit einer geringeren spezifischen Oberfläche als bei Suspensionspolymerisationen unter Einsatz von inerten Porogenen oder Porogenmischungen. Als Ergebnis erhält man  $AP_{Tetra}$  mit einer weit geringeren spezifischen Oberfläche  $<400\text{ m}^2/\text{g}$ . Die Erhöhung der Polymerisationstemperatur von  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $75^{\circ}\text{C}$  ermöglicht eine geringe Steigerung der spezifischen Oberfläche der  $AP_{Tetra}$  auf  $420\text{ m}^2/\text{g}$ . Im Vergleich dazu bewirkt die Erhöhung der Polymerisationstemperatur um  $10^{\circ}\text{C}$  von  $80^{\circ}\text{C}$  auf  $90^{\circ}\text{C}$  in Anwesenheit von inerten Porogenen, wie z.B. Butylacetat eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche um  $84\text{ m}^2/\text{g}$  auf  $740\text{ m}^2/\text{g}$  (siehe Anhang 1, Abschnitt 6.1.2.1). Mit steigender Polymerisationstemperatur erhöht sich auch der Chlorgehalt  $w_{Cl}$  in den  $AP_{Tetra}$  auf  $3,4\%$ . Einen bedeutenden Einfluß auf die spezifische Oberfläche und  $w_{Cl}$  der  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{Diel}$  hat die Initiatorkonzentration  $c_{AIBN}$  im Polymerisationsansatz.

- **Initiatorkonzentration (2,2'-Azo-di-isobutyronitril (AIBN))**

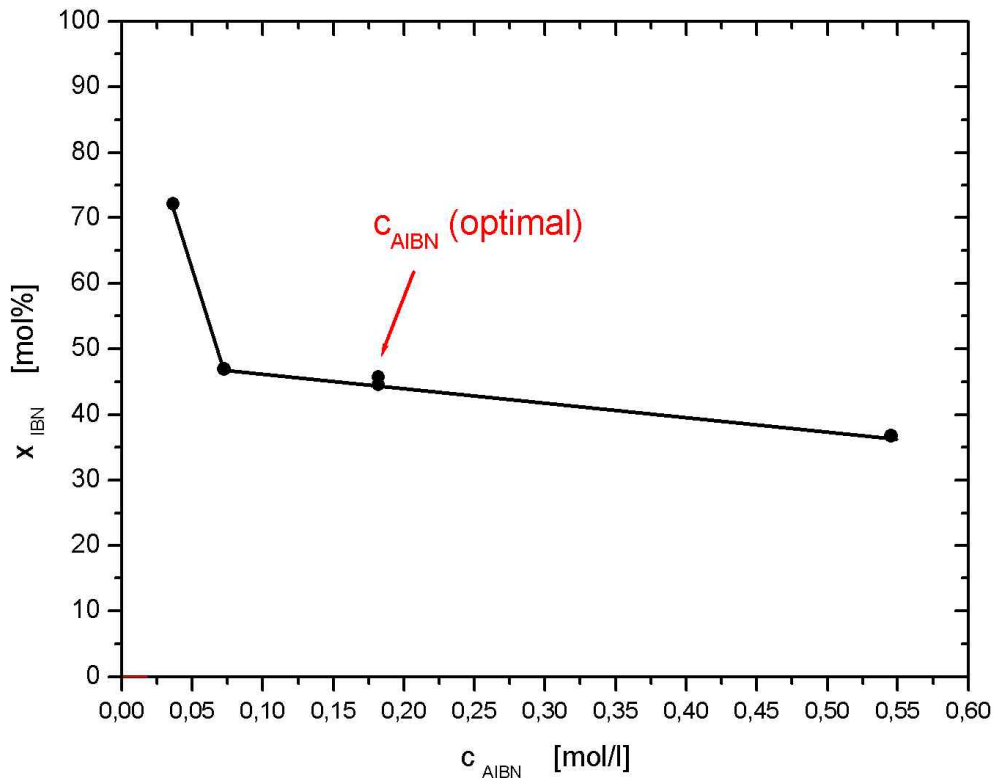
Die Variation der Initiatorkonzentration  $c_{AIBN}$  erfolgte bei der Polymerisationstemperatur von  $75^{\circ}\text{C}$  und konstanten  $x_{DVB}=80,7\text{mol}\%$  und  $x_{Tetra} = 100\text{mol}\%$ . Bei der Herstellung der  $AP_{Diel}$  wurde  $c_{AIBN}$  nicht variiert. Die Steigerung von  $c_{AIBN}=0,036\text{ mol/l}$  auf  $0,073\text{ mol/l}$  ermöglichte eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche der  $AP_{Tetra}$  von  $420\text{ m}^2/\text{g}$  auf  $720\text{ m}^2/\text{g}$  des  $w_{Cl}$  von  $3,4\%$  auf  $7,8\%$  (Abb.3.1.4).



**Abb.3.1.4:** Einfluss der Initiatorkonzentration  $c_{\text{AIBN}}$  im Polymerisationsansatz auf die spezifische Oberfläche und  $w_{\text{Cl}}$  der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$

Wird  $c_{\text{AIBN}}$  auf 0,182 mol/l erhöht, konnte die spezifische Oberfläche noch um weitere 60 m²/g auf 780 m²/g erhöht werden. Bedeutender war der Anstieg von  $w_{\text{Cl}}$  in der polymeren Matrix. Er erhöhte sich um weitere 4,3 % auf 12,1 %. Die weitere Steigerung von  $c_{\text{AIBN}}$  auf 0,545 mol/l führt zu keiner weiteren Erhöhung der spezifischen Oberfläche und  $w_{\text{Cl}}$  der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$ . Für die Herstellung hochvernetzter  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  hat sich unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen  $c_{\text{AIBN}} = 0,182$  mol/l als optimal erwiesen. Es werden  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  mit spezifischer Oberfläche von 780 m²/g und einem  $w_{\text{Cl}} = 12,1$  % erhalten.

Wie erwartet, reagieren unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen nicht alle AIBN-Radikale mit den Monomeren. Anhand durchgeführter Elementaranalysen an den  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  wurde der Stoffmengenanteil an Isobutyronitril-Gruppen  $x_{\text{IBN}}$  in der polymere Matrix der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  bestimmt (Abb.3.1.5).



**Abb.3.1.5:** Einfluss von  $c_{\text{AIBN}}$  im Polymerisationsansatz auf den Einbau von Isobutyronitril-Gruppen  $x_{\text{IBN}}$  in die polymere Matrix der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$

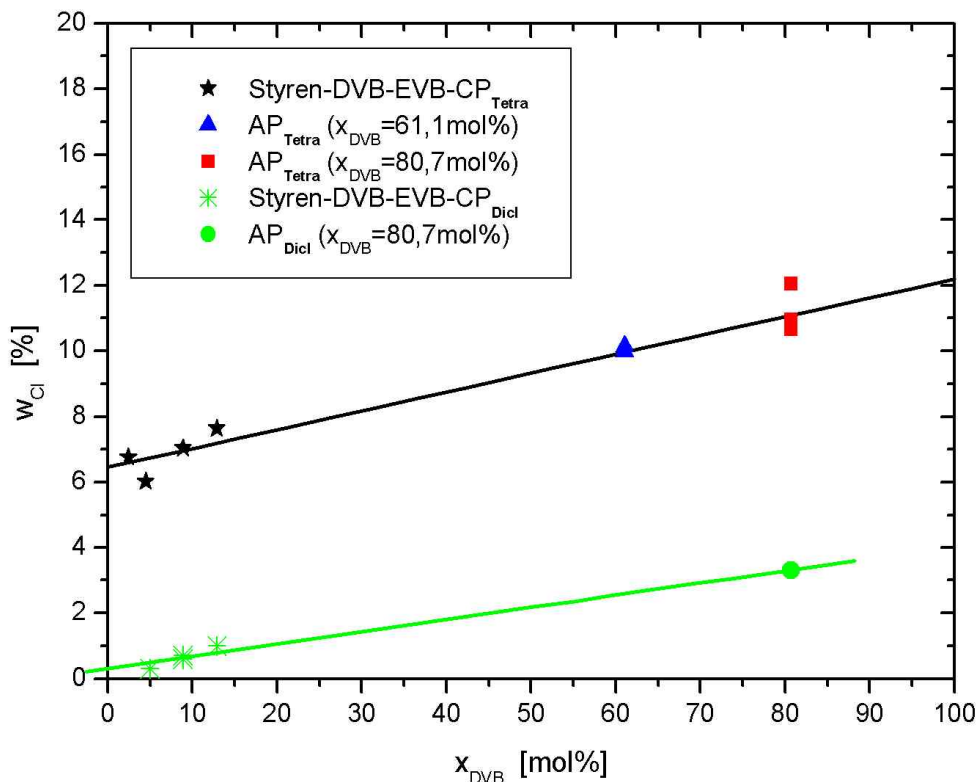
Mit fortschreitender Erhöhung der Initiatorkonzentration  $c_{\text{AIBN}}$  werden weniger Isobutyronitril-Gruppen  $x_{\text{IBN}}$  in die polymere Matrix der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  eingebaut. Die herabgesetzte Wirksamkeit des Initiators ist die Folge von Nebenreaktionen, zu denen auch die Chlorierung der polymeren Matrix der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  zählt.

#### • Stoffmengenanteil an DVB

Der Stoffmengenanteil an DVB ( $x_{\text{DVB}}$ ) hat einen großen Einfluß auf die Netzwerkdicke der AP, auf die Quellbarkeit und letztlich auch auf die Zugänglichkeit der inneren Oberfläche der AP für inerte Lösungsmittel (Quellmittel) und Chlormethylierungsmittel. Ein gering vernetztes polymere Netzwerk wird durch das Quellmittel aufgeweitet und die Zugänglichkeit der inneren Oberfläche für das Chlormethylierungsmittel verbessert. In der Industrie werden kommerziell erhältliche hochporöse AP ( $\text{AP}_{\text{com}}$ ) in einen zweistufigen Verfahren hergestellt (z.B. Lewatit EP63 (Y77) siehe Tab.1.1, Abschnitt 1). In einem ersten Schritt werden gering vernetzte Styren-DVB-CP mit einem Anteil an DVB von 2-8% hergestellt, die in einem zweiten Schritt unter Zusatz geeigneter Chlormethylierungsmittel chlormethyliert und nachvernetzt werden. Der Chlorgehalt wird erst durch die Chlormethylierung der polymeren Matrix erhöht. In ideal chlormethylierten Styren-DVB-CP (Vorstufe von Lewatit EP63) werden bis 23% Chlor in die polymere Matrix eingeführt. Dazu ist

jedoch der Einsatz des hochtoxischen und kanzerogenen Monochlordimethylethers als Chlormethylierungsmittel notwendig. Der Chlorgehalt in der polymeren Matrix erniedrigt sich durch die Nachvernetzung auf <1%, z.B. hat Lewatit EP63 (Bayer AG) einen Chlorgehalt von 0,9 %.

Anknüpfend an die in der Industrie übliche zweistufige Herstellungsweise der hochporösen  $AP_{com}$  wurden gering vernetzte Styren-DVB-EVB- $CP_{Tetra}$  und Styren-DVB-EVB- $CP_{Diel}$  mit  $x_{DVB}=2,5\text{mol}\%$  bis  $12,9\text{mol}\%$  und hochvernetzte  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{Diel}$  mit  $x_{DVB}=61,1\text{mol}\%$  und  $80,71\text{mol}\%$  in Gegenwart von Tetrachlormethan (Anhang 1, Abschnitt 6.1.2.4) bzw. 1,2-Dichlorethan (Anhang 1, Abschnitt 6.1.2.5) hergestellt. Die Suspensionspolymerisationen wurden unter den ermittelten optimalen Polymerisationsparameter ( $T=75^{\circ}\text{C}$ ,  $c_{AIBN}=0,182\text{ mol/l}$ ,  $x_{Tetra}=100\text{mol}\%$  bzw.  $x_{Diel}=100\text{mol}\%$ ) durchgeführt. Die Zusammensetzung der Styren-DVB-EVB- $CP_{Tetra}$ ,  $AP_{Tetra}$ , Styren-DVB-EVB- $CP_{Diel}$  und  $AP_{Diel}$  wurde mit Hilfe der Elementaranalyse untersucht und der Chlor- und Stickstoffgehalt ermittelt. In der Abb.3.1.6 ist die Abhängigkeit von  $w_{Cl}$  in den gering vernetzten Styren-DVB-EVB- $CP_{Tetra}$ , Styren-DVB-EVB- $CP_{Diel}$  und den hochvernetzten  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{Diel}$  von  $x_{DVB}$  in der polymeren Matrix dargestellt.



**Abb.3.1.6:**  $w_{Cl}$  der gering vernetzten Styren-DVB-EVB- $CP_{Tetra}$ , Styren-DVB-EVB- $CP_{Diel}$  und hochvernetzten  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{Diel}$  in Abhängigkeit von  $x_{DVB}$

In Abhängigkeit von dem eingesetzten chlorhaltigen Porogen steigt  $w_{Cl}$  mit zunehmenden  $x_{DVB}$  in der polymeren Matrix an. Die Polymerisation in Gegenwart von Tetrachlormethan ermöglicht im Vergleich zu 1,2-Dichlorethan, einen höheren  $w_{Cl}$  in die AP einzuführen. Der Anteil an Vinylgruppen

wird hauptsächlich durch  $x_{\text{DVB}}$  in der Monomermischung bestimmt. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Chlor in die polymere Matrix einzubauen. Chlor kann als Chlorkradikal oder in Form des Trichlorkohlenstoff-Radikals durch eine radikalische Polyadditionsreaktionen oder radikalische Substitutionen in die polymere Matrix eingebaut werden:

### 1. Radikalische Polyaddition

- Einbau am Ende der Polymerkette an der  $\text{CH}_2$ -Gruppe der Vinylverbindung (Telomerisation)
- Einbau an der  $\text{R-CH}$ -Gruppe der Vinylverbindung

Chlorhaltige Radikale werden zuerst am Ende der Vinylgruppe, an dem  $\text{CH}_2$ -Radikal, addiert. Ist der Platz im Molekül schon besetzt, erfolgt eine Addition an dem  $\text{R-CH}$ -Radikal. Ist R ein Aromat, zB. Styren, kann das Radikal sehr gut stabilisiert werden. Durch eine radikalische Polyaddition von chlorhaltigen Radikale verringert sich die Möglichkeit der Vernetzung der Vinylgruppe des DVB mit der polymeren Matrix. Da die Suspensionspolymerisation mit einer Monomermischung aus Styren, DVB und EVB durchgeführt wurden, sind in dem Reaktionsansatz auch Ethylgruppen vorgelegt, mit denen Tetrachlormethan eine radikalische Substitutionsreaktion eingehen kann. Aus sterischen Gründen werden dabei bevorzugt  $\text{Cl}$ -Radikale eingebaut. Voraussetzung für die radikalische Chlorsubstitution an den Ethylgruppen bzw. anderen Alkylgruppensegmenten in der polymeren Matrix sind durch H-Abstraktion bzw. Übertragungsreaktionen erzeugte freie Radikale:

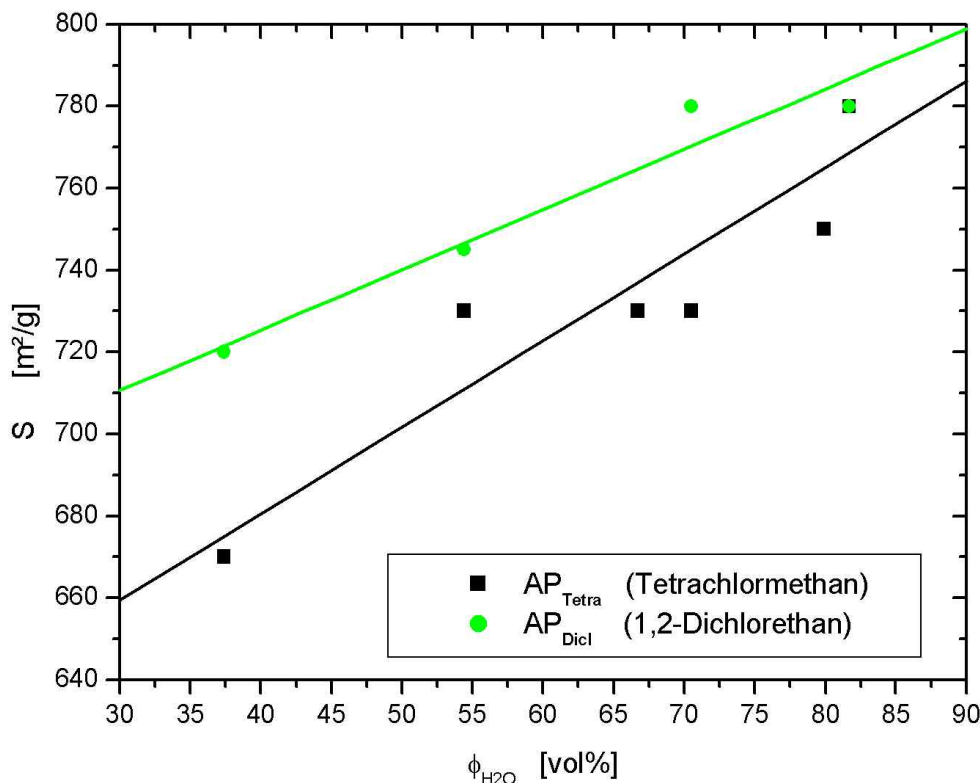
### 2. Radikalische Substitutionsreaktion

- Einbau von  $\text{Cl}$ -Gruppen in die  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ - Gruppen der Ethylgruppen des EVB
- Einbau von  $\text{Cl}$ -Gruppen in andere, freie oder vernetzte Alkylkettensegmente in der polymeren Matrix
- Reaktion chlorierter Vinyl-, Ethyl- und Alkylgruppensegmenten der Monomere und der vernetzenden polymeren Matrix untereinander, wodurch diese weiter miteinander vernetzt werden

Während der Suspensionspolymerisation von DVB und EVB in Gegenwart von Tetrachlormethan verflüchtigte sich eine Substanz, die einen Siedepunkt im Bereich von  $61\text{-}63^\circ\text{C}$  hat. Es handelte sich vermutlich um Trichlormethan, was auf eine radikalische Substitutionsreaktion während der Polymerisation hindeutet. Die radikalische Suspensionspolymerisation wird bei Temperaturen von  $55^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$  und unter Lichteinwirkung durchgeführt. Die Polymerisationsparameter bewirken, daß in Gegenwart von Tetrachlormethan nur die radikalische Additions- und Substitutionreaktionen an den Vinyl-, Ethyl- und Alkylgruppensegmenten der Monomere und der polymeren Matrix stattfinden. Substitutionsreaktionen am Aromaten finden unter den gegebenen Polymerisationsbedingungen nicht statt. Aromaten sind so stabil, daß eine Chlorierung nur in Gegenwart von Lewis-Säuren stattfindet. Diese Reaktionsbedingungen sind bei der Nachvernetzung gegeben (Abschnitt 3.2).

### • Anteil der wässrigen Phase

Werden  $AP_{Tetra}$  in Gegenwart von Tetrachlormethan und  $AP_{Dicl}$  in Gegenwart von 1,2-Dichlorethan nach dem Standardpolymerisationsverfahren (Abschnitt 6.1.2.3, Anhang 1) hergestellt, liegt die wässrige Phase in einem Volumenanteil  $\phi_{H_2O} = 81,7\text{vol}\%$  vor. Die unter den Polymerisationsbedingungen hergestellten  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{Dicl}$  erreichen Spezifische Oberflächen bis  $780\text{ m}^2/\text{g}$ . Der Anteil der wässrigen Phase  $\phi_{H_2O}$  im Polymerisationsansatz hat einen großen Einfluß auf die spezifische Oberfläche, die Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung (siehe Abschnitt 3.3) der  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{Dicl}$  (Abb.3.1.7).



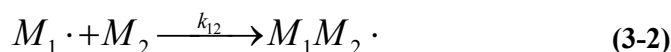
**Abb.3.1.7:** Spezifische Oberfläche der hochvernetzten  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{Dicl}$  ( $x_{DVB}=80,7\text{mol}\%$ ) in Abhängigkeit von  $\phi_{H_2O}$  in dem Polymerisationsansatz

Wird  $\phi_{H_2O}$  schrittweise von  $81,7\text{vol}\%$  auf  $37,4\text{vol}\%$  verringert, erniedrigt sich die spezifische Oberfläche der  $AP_{Tetra}$  um  $110\text{ m}^2/\text{g}$  von  $780\text{ m}^2/\text{g}$  auf  $670\text{ m}^2/\text{g}$  und der  $AP_{Dicl}$  um  $60\text{ m}^2/\text{g}$  von  $780\text{ m}^2/\text{g}$  auf  $720\text{ m}^2/\text{g}$ . In der Suspensionspolymerisation hat die wässrige Phase in dem Polymerisationsansatz zwei Funktionen. In der wässrigen Phase wird durch intensives Rühren die Verteilung der organischen Phase in Form von Monomertröpfchen ermöglicht. Andererseits wird über die wässrige Phase die entstehende Polymerisationswärme in den Monomertröpfchen gleichmäßig in dem Polymerisationsansatz verteilt. Dadurch wird eine Überhitzung in den Monomertröpfchen unterbunden. Der wässrigen Phase werden vor Beginn der Polymerisation  $0,05\text{mol NaCl}$  und  $0,25\text{g Suspensionsstabilisator}$  (z.B. Trockenhefe) zugegeben. Durch Variation von  $\phi_{H_2O}$  wird  $c_{NaCl}$  von  $19,3\text{ g/l}$  auf  $145\text{ g/l}$  erhöht. Die Konzentration des Suspensionsstabilisators  $c_{Stab}$  steigt von  $1,7\text{ g/l}$  auf  $12,5\text{ g/l}$ . Die

Konzentrationserhöhung beider Substanzen in der wässrigen Phase hat einen Anstieg der Dichte  $\rho$  und der Viskosität  $\eta$  der wässrigen Phase zur Folge. Die Verteilung der Polymerisationswärme zwischen den Monomertröpfchen und der wässrigen Phase wird langsamer ablaufen, wodurch es innerhalb der Monomertröpfchen zu einem Anstieg der Polymerisationstemperatur  $>75^\circ\text{C}$  führen kann. Damit könnte innerhalb der Monomertröpfchen die Siedetemperatur von Tetrachlormethan ( $K_p=76^\circ\text{C}$ ) erreicht werden und zu einem Austritt von Tetrachlormethan aus den Monomertröpfchen führen. Es steht dann ein geringerer Stoffmengenanteil an Tetrachlormethan  $x_{\text{Tetra}}$  in der radikalischen Polymerisation zur Verfügung. Unter den Polymerisationsbedingungen wird die Siedetemperatur von 1,2-Dichlorethan ( $K_p=83^\circ\text{C}$ ) nicht erreicht.  $AP_{\text{Diel}}$  haben bei dem geringeren Anteil der wässrigen Phase  $\phi_{\text{H}_2\text{O}}=37,4\text{vol}\%$  eine hohe spezifischen Oberfläche von  $720\text{ m}^2/\text{g}$ . Um bei weiteren Polymerisationen  $AP_{\text{Tetra}}$  und  $AP_{\text{Diel}}$  mit hohen spezifischen Oberflächen herzustellen, wurde in dem Polymerisationsansatz  $\phi_{\text{H}_2\text{O}}=81,7\text{vol}\%$  eingesetzt.

### 3.1.2.2 Polymerisation in Gegenwart von Trichlorethylen (Styren-DVB-EVB-CP<sub>3Cl</sub>) und Tetrachlorethylen (Styren-DVB-EVB-CP<sub>4Cl</sub>)

Es besteht auch die Möglichkeit die Suspensionspolymerisation von Styren, DVB und EVB in Gegenwart von chlorhaltigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Chloralkene) durchzuführen. Aus der Literatur wurden die Geschwindigkeitskonstante  $k_{12}$  der Addition chlorhaltiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe an das Polystyrenradikal entnommen (Tab.3.1.5). Bei der Copolymerisation von Styren mit verschiedenen Chloralkene werden sterische Wechselwirkungen wirksam. Bei der Anlagerung von 1,1-Dichlor-ethylen, Trichlorethylen und Tetrachlorethylen wird mit zunehmender Zahl von Chloratomen ein sterischer Einfluß auf den Wachstumsschritt beobachtet. Das 1,1-Dichlorethylen reagiert schneller als das Vinylchlorid. Dies beruht auf den Beitrag des zweiten Chloratoms in  $\alpha$ -Stellung zur Radikal-stabilisierung. Ein Vergleich von 1,1-Dichlorethylen mit Trichlorethylen sowie von Vinylchlorid mit 1,2-Dichlorethylen zeigt, daß ein weiteres Halogenatom in  $\beta$ -Stellung die Reaktion verlangsamt.



**Tab.3.1.5:** Geschwindigkeitskonstante  $k_{12}$  der Addition verschiedener Chloralkene ( $M_2$ ) an das Polystyrenradikal ( $M_1$ ) bei 60°C und Copolymerisationsparameter ( $r$ -Werte) /Ulbricht (1978)/

Chloralkene	Struktur- formel	$k_{12}$ [l/mol s]	Q-e-Schema (Alfrey und Price)		
			$r_1$ (Styren)	$r_2$ (Chloralkene)	$r_1 \cdot r_2$
Vinylchlorid	$\text{CHCl}=\text{CH}_2$	10,4	17	0,02	0,34
1,1-Dichlorethylen	$\text{CCl}_2=\text{CH}_2$	88,0	2,0	0,14	0,28
Trichlorethylen	$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	11,0	16	0	0
Tetrachlorethylen	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	1,0	185	0	0
1,2-Dichlorethylen	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	4,8	37	0	0

Die Copolymerisation von Styren mit verschieden substituierten Chloralkenen kann auch mit Hilfe der Copolymerisationsparameter (Q-e-Schema) beschrieben werden. Die Copolymerisationsparameter treffen eine Aussage über die relative Additionsbereitschaft ( $r$ -Werte) zweier Monomere gegenüber einem bestimmten Kettenradikal. Dabei hat sich das von ALFREY und PRICE eingeführte halbempirische Q-e-Schema am weitesten durchgesetzt. Aus den Q- und e-Werten lassen sich die Copolymerisationsparameter ( $r$ -Werte) berechnen.

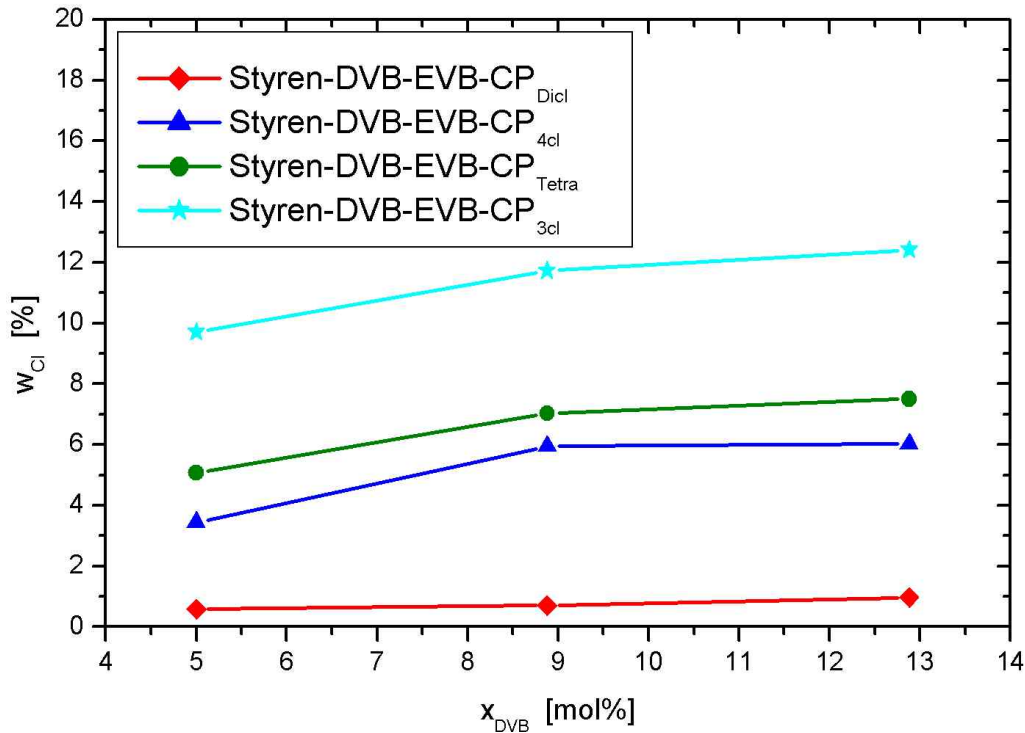
Bei der Auswahl der verschieden substituierten Chloralkene wurde darauf geachtet, dass diese eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser aufweisen. Für die Copolymerisationen von Styren, DVB und EVB wurden Trichlorethylen und Tetrachlorethylen als chlorhaltige ungesättigte Porogene ausgewählt. Anhand der Geschwindigkeitskonstante ( $k_{12}$ ) der Addition der unterschiedlichen Chloralkene an das Polystyrolradikal und der Copolymerisationsparameter ( $r_1 \cdot r_2$ ) wird deutlich, dass Trichlorethylen und Tetrachlorethylen, wie Tetrachlormethan und 1,2-Dichlorethan, bei der radikalischen Polymerisation von Styren, DVB und EVB nicht als Comonomere in die polymere Matrix eingebaut werden können. Beide nehmen demzufolge wie Tetrachlormethan und 1,2-Dichlorethan nur die Funktion eines chlorhaltigen Porogens ein, das in der Lage ist, durch Übertragungsreaktionen Chlor in die polymere Matrix der gering vernetzten  $\text{AP}_{\text{Sty}}$  einzubauen.

Das Ziel der Untersuchungen war, gering vernetzte  $\text{AP}_{\text{Sty}}$  mit einem hohen Anteil an  $w_{\text{Cl}}$  in der polymeren Matrix herzustellen. Diese CP sollten, wie es in der Technik bei der Herstellung der  $\text{AP}_{\text{com}}$  üblich ist, in einer zweiten Stufe mit geeigneten Chlormethylierungsmitteln nachvernetzt werden. Der hohe Anteil an  $w_{\text{Cl}}$  im CP soll die Möglichkeit der Nachvernetzung der polymeren Matrix erhöhen und zur Herstellung hochporöser AP (N-CP) mit vergleichbaren spezifischen Oberflächen führen wie  $\text{AP}_{\text{com}}$  (z.B. Lewatit EP63 (Bayer AG)). Die Herstellung der gering vernetzten CP erfolgte nach dem Standard-Polymerisationsverfahren in Gegenwart von Trichlorethylen und Tetrachlorethylen (Abschnitt 6.1.2.4, Anhang 1). Die Polymerisationstemperatur wurde so gewählt, dass sie 1°C bis 2°C unterhalb der Siedepunkte der chlorhaltigen Porogene lag. Die maximale Polymerisationstemperatur betrug 90°C. In den Versuchen wurde ein höherer  $x_{\text{DVB}}=5,0\text{mol}\%$  bis  $12,9\text{mol}\%$  in der Monomermischung vorgelegt, als bei der Herstellung der Vorprodukte zu den  $\text{AP}_{\text{com}}$  in der Technik



üblich ist (siehe Abschnitt 1). Die Erhöhung war notwendig, da  $w_{Cl}$  in der polymeren Matrix auch von  $x_{DVB}$  abhängt.

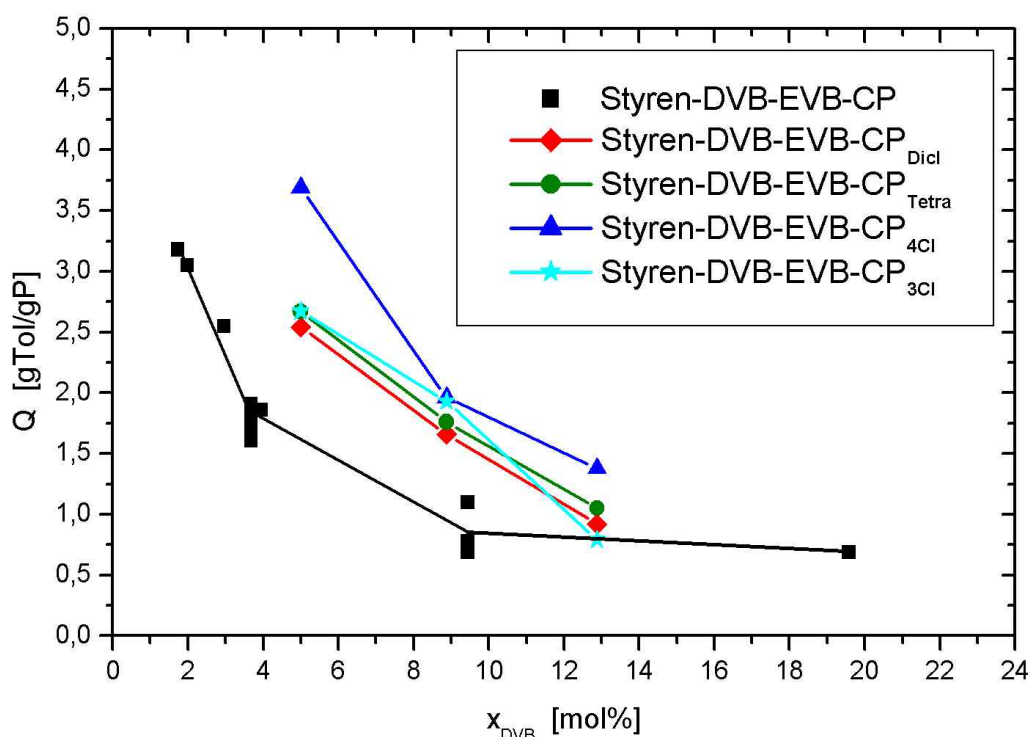
Die eingesetzten chlorhaltigen Porogene unterscheiden sich stark in ihrer Reaktivität. Dies wird in den unterschiedlichen  $w_{Cl}$  und dem Quellgrad  $Q$  der Styren-DVB-EVB-CP<sub>Cl</sub> deutlich (Abb.3.1.8 und 3.1.9).



**Abb.3.1.8:** Einfluss von  $x_{DVB}$  in der Monomermischung auf  $w_{Cl}$  der Styren-DVB-EVB-CP<sub>3Cl</sub> (Trichlorethylen) und Styren-DVB-EVB-CP<sub>4Cl</sub> (Tetrachlorethylen) im Vergleich zu Styren-DVB-EVB-CP<sub>Dic1</sub> (1,2-Dichlorethan) und Styren-DVB-EVB-CP<sub>Tetra</sub> (Tetrachlormethan)

Der Einsatz von Trichlorethylen als Porogen ermöglicht es, bei  $x_{DVB}=12,9\text{mol\%}$  bis zu 12,4 % Chlor ( $x_{DVB}=12,88\text{ Mol\%}$ ) in die polymere Matrix einzubauen. Die Verwendung von Tetrachlormethan führt zu  $w_{Cl}=7,5\%$  und von Tetrachlorethylen zu  $w_{Cl}=6,0\%$ . Der Einsatz von 1,2-Dichlorethan führt zu einem  $w_{Cl}=1,0\%$ . Bei der Anlagerung von Trichlorethylen und Tetrachlorethylen wird mit zunehmender Zahl von voluminösen Chloratomen ein sterischer Einfluß auf die Höhe der Übertragungskonstante der chlorhaltigen Porogene in der radikalischen Suspensionspolymerisation ausgeübt. Im Vergleich zu Tetrachlorethylen ist Trichlorethylen am  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe unsymmetrisch substituiert. Aufgrund der Unsymmetrie der Ladungsverteilung ist Trichlorethylen reaktiver. Andererseits hat bei der Anlagerung von Tetrachlorethylen im Vergleich zu 1,2-Dichlorethan die Vinylgruppe im Tetrachlorethylen einen positiven Einfluss auf die Höhe der Übertragungskonstante, obwohl der Chlorgehalt im Tetrachlorethylen doppelt so hoch wie im 1,2-Dichlorethan ist. Obwohl Tetrachlormethan ein vierfach substituiertes Kohlenstoffatom hat und das Molekül in einer energiearmen Tetraeder-Form vorliegt, hat Tetrachlormethan eine hohe

Übertragungskonstante. Die Ursache liegt in der Möglichkeit der Stabilisierung des Trichlormethyl-Radikals an dem tertiär substituierten Kohlenstoffatom. Chlorhaltige ungesättigte Porogene mit unsymmetrisch substituierten Kohlenstoffatomen im Molekül führen zu einem höheren  $w_{Cl}$  in der polymeren Matrix der CP als chlorhaltige ungesättigte Porogene mit symmetrisch substituierte Kohlenstoffatome. Die Möglichkeit der Stabilisierung der Radikale in den Porogenmolekülen hat ebenfalls einen großen Einfluß auf die Höhe der Übertragungskonstante und damit auf  $w_{Cl}$  der CP. CP die in Gegenwart von chlorhaltigen Porogenen hergestellt wurden, haben einen höheren Quellgrad in Toluol als  $AP_{Sty}$ , die ohne Anwesenheit von chlorhaltigen Porogenen hergestellt wurden. (Abb.3.1.9).



**Abb.3.1.9:** Quellgrad  $Q$  der Styren-DVB-EVB-CP<sub>3Cl</sub> (Trichlorethylen) und Styren-DVB-EVB-CP<sub>4Cl</sub> (Tetrachlorethylen) im Vergleich zu Styren-DVB-EVB-CP<sub>Dic1</sub> (1,2-Dichlorethan), Styren-DVB-EVB-CP<sub>Tetra</sub> (Tetrachlormethan) und  $AP_{Sty}$  (ohne Porogen)

Der hohe Quellgrad der CP bestätigt die Vermutung, dass die Nebenreaktionen, die während der radikalischen Polymerisation in Gegenwart von chlorhaltigen Porogenen auftreten hauptsächlich an den Vinylgruppen der Monomere stattfinden. Die Vernetzung wird nicht mehr hauptsächlich über die Polymerisation der Vinylgruppen ablaufen, sondern auch über die Reaktion chlorhaltiger Vinyl- und Ethylradikale miteinander und mit chlorhaltigen Seitenketten der polymeren Matrix. Dabei hat die Verwendung der chlorhaltigen Porogene unterschiedliche Auswirkungen auf den Quellgrad der CP. Styren-DVB-EVB-CP<sub>4Cl</sub>, die in Gegenwart von Tetrachlorethylen hergestellt wurden, haben im Vergleich zu den anderen CP den höchsten Quellgrad. Je höher  $x_{DVB}$  in der Monomermischung ist, desto geringer wird der Quellgrad der CP und dieser wird sich dem der  $AP_{Sty}$  angleichen, die ohne

Porogen hergestellt wurden. Die hergestellten Styren-DVB-EVB-CP<sub>3Cl</sub> (Trichlorethylen), Styren-DVB-EVB-CP<sub>4Cl</sub> (Tetrachlorethylen), Styren-DVB-EVB-CP<sub>Dicl</sub> (1,2-Dichlorethan) und Styren-DVB-EVB-CP<sub>Tetra</sub> (Tetrachlormethan) werden zusammen mit den AP<sub>Sty</sub> (ohne Porogen) mit geeigneten Chlormethylierungsmittel nachvernetzt. Vergleichende Untersuchungen werden auch mit chlorhaltigen hochvernetzten AP<sub>Tetra</sub> und AP<sub>Dicl</sub> durchgeführt. Das Ziel der Nachvernetzung ist es, die spezifische Oberfläche der polymeren Matrix weiter zu erhöhen (siehe Abschnitt 3.2)

### 3.1.2.3 Copolymerisation mit p-Chlorstyren (AP<sub>p-Cl</sub>) und N-Phenylmaleimid (AP<sub>NPMI</sub>)

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung von Chlor in die polymere Matrix und damit zur Variation der Eigenschaften der AP besteht in der Copolymerisation von DVB und EVB mit chlorhaltigen Monomeren, wie z.B. p-Chlorstyren. Die Neigung von DVB und EVB zur Copolymerisation mit p-Chlorstyren hängt stark von der Natur des p-Chlorstyren-Radikals und des wachsenden Kettenendes in den Copolymeren ab. Anhand der Copolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  (Tab.3.1.6) kann für die Monomermischung die Zusammensetzung des entstehenden AP<sub>p-Cl</sub> abgeschätzt werden.

**Tab. 3.1.6:** Parameter  $r_1$  und  $r_2$  für die radikalische Copolymerisation von Styren ( $M_1$ ) mit DVB /Brandrup (1989)/ und p-Chlorstyren ( $M_2$ ) /Lewis (1948)/

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
Styren	1,4-DVB	0,20	1,00	0,20
Styren	p-Chlorstyren	0,74	1,03	0,76

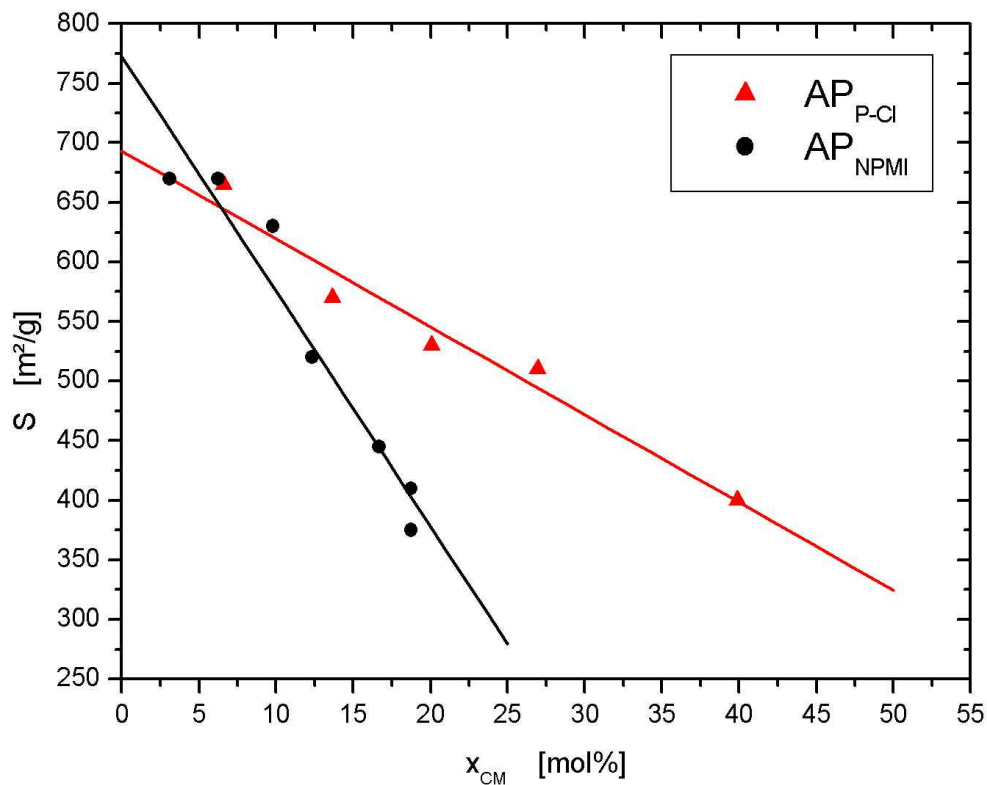
Der Vergleich der Copolymerisationsparameter zwischen beiden Systemen lässt die Schlussfolgerung zu, dass DVB auch im Vergleich zu p-Chlorstyren reaktiver ist. Das führt zu einem bevorzugten Einbau von DVB in die polymere Matrix der AP<sub>p-Cl</sub>. Demnach wird der Kern der Polymerkügelchen hauptsächlich aus DVB bestehen, während  $w_{Cl}$  in den Polymerkügelchen der AP<sub>p-Cl</sub> von der Mitte bis zur Oberfläche der Polymerkügelchen stetig steigen wird. Im Vergleich dazu wird  $w_{Cl}$  in den Polymerkügelchen der AP<sub>Tetra</sub> und AP<sub>Cl</sub> gleichmäßig verteilt sein.

Die Darstellung vernetzter AP auf der Basis von DVB, EVB und N-Phenylmaleimid (NPMI) wurde in der Literatur noch nicht erwähnt, obwohl eine Reihe von Beispielen unmittelbar erkennen lassen, dass diese und durch chemische Modifikation abgeleitete Systeme ein großes Potential für neue Polymere mit optimierten Eigenschaften darstellen. In der Patentliteratur wird NPMI als mögliche Monomerkomponente zur Synthese polymerer Träger nicht erwähnt. Monomere auf der Basis von NPMI könnten zu linearen Polymeren mit interessanten Eigenschaften führen. In der Literatur wurde die Copolymerisation von Styren und NPMI beschrieben. Lineare Copolymere auf der Basis von

NPMI sind, verglichen mit Polystyren, thermisch stabiler. In  $AP_{Sty}$  führt NPMI als weiteres Monomer zu einer Stabilisierung im Hinblick auf thermische Abbauprozesse /Florjanczyk (1989)/.

Nach dem Standardpolymerisationsverfahren (Abschnitt 6.1.1, Anhang 1) wurden  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  hergestellt. Der Stoffmengenanteil an Comonomer  $x_{CM}$  (p-Chlorstyren und NPMI) und dem Initiator AIBN  $c_{AIBN}$  wurde im Polymerisationsansatz variiert. Die Copolymerisationen wurden bei einer Polymerisationstemperatur von 90°C in Gegenwart von Butylacetat (Porogen) durchgeführt. Von den  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  wurde mit Hilfe der Elementaranalyse der Chlor- bzw. Stickstoffgehalt bestimmt und daraus die Zusammensetzung der  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  berechnet. Das Ziel der Untersuchungen war,  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  mit einem hohen  $x_{CM}$  in der polymeren Matrix und einer großen spezifischen Oberfläche herzustellen (Tabellen zur Copolymerisation in Abschnitt 6.1.3.1, Anhang 1).

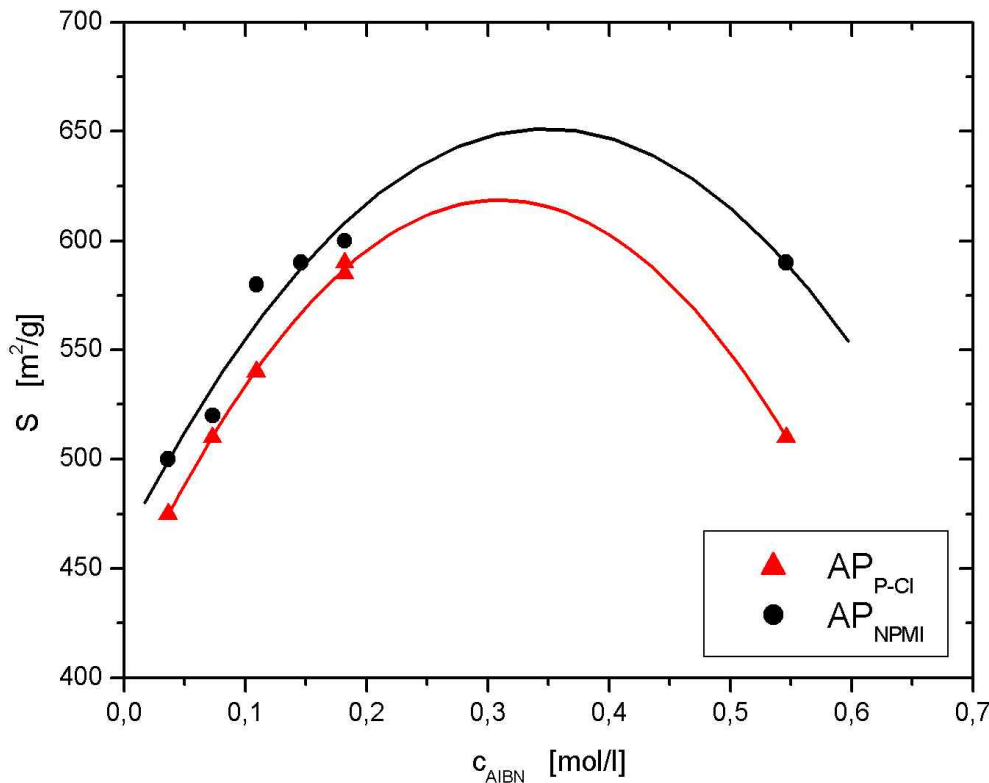
Die spezifische Oberfläche der  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  ist von  $x_{CM}$  ( $x_{NPMI}$  und  $x_{p-Cl}$ ) und von dem eingesetzten Comonomer abhängig (Abb.3.1.10).



**Abb.3.1.10:** Spezifische Oberfläche der  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  in Abhängigkeit von dem Stoffmengenanteil an Comonomer  $x_{CM}$  ( $c_{AIBN}=0,073$  mol/l, Porogen: Butylacetat, T: 90°C)

Im Vergleich zu NPMI wird p-Chlorstyren bevorzugt in die AP eingebaut. NPMI ist ein größeres Monomer als p-Chlorstyren. Die Netzwerkdichte der  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  wird durch den Einbau der Comonomere und Reduzierung von  $x_{DVB}$  herabgesetzt. Das führt zu einem steigenden Anteil großer Poren in den AP und zur Verringerung der spezifische Oberfläche (siehe Abschnitt 3.4.1). Um eine

stärkere Vernetzung in den AP zu erzielen, wurde die Initiatorkonzentration an AIBN  $c_{\text{AIBN}}$  im Polymerisationsansatz schrittweise erhöht (Abb.3.1.11).



**Abb.3.1.11:** Spezifische Oberfläche der AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub> als Funktion von  $c_{\text{AIBN}}$  im Polymerisationsansatz ( $x_{\text{p-Cl}} = 27,0\text{mol}\%$ ,  $x_{\text{NPMI}} = 12,3\text{mol}\%$ , Porogen: Butylacetat, T: 90°C)

Bei konstant vorgelegten  $x_{\text{p-Cl}} = 27,0\text{ mol}\%$  bzw.  $x_{\text{NPMI}} = 12,3\text{mol}\%$  erfolgte die Variation von  $c_{\text{AIBN}}$  im Polymerisationsansatz in dem Bereich von 0,036 bis 0,546 mol/l. Die Steigerung von  $c_{\text{AIBN}}$  bis 0,182mol/l bewirkt eine bedeutende Erhöhung der spezifischen Oberfläche der AP<sub>p-Cl</sub> von 475 m²/g auf 590 m²/g und der AP<sub>NPMI</sub> von 500m²/g auf 600m²/g. Es kann der Abbildung entnommen werden, dass vermutlich in dem mittleren Bereich von  $c_{\text{AIBN}}$  ein Maximum in der spezifischen Oberfläche der AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub> zu finden ist, das jedoch experimentell nicht untersucht werden konnte. In dem nicht untersuchten Bereich könnte durch Variation von  $c_{\text{AIBN}}$  die spezifische Oberfläche der AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub> über 600 m²/g erhöht werden. Die kleinere spezifische Oberfläche der AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub> bei  $c_{\text{AIBN}} = 0,546\text{mol/l}$  deutet auf verstärkt auftretenden Nebenreaktionen bei der vernetzenden Polymerisation der Monomere hin.

Durch Copolymerisation von DVB und EVB mit p-Chlorstyren wurde in die AP<sub>p-Cl</sub> aromatisch gebundene Chloratome eingebaut. Die AP<sub>p-Cl</sub> unterscheiden sich damit von den chlorhaltigen AP, die in Gegenwart von chlorhaltigen Porogenen, wie z.B. Tetrachlormethan (AP<sub>Tetra</sub>) und 1,2-Dichlorethan (AP<sub>DiCl</sub>) hergestellt wurden, in der Substitutionsstelle der Chloratome in der polymeren Matrix. Die Copolymerisation von NPMI mit DVB und EVB stellt besondere Anforderungen an den eingesetzten Suspensionsstabilisator. Ein großer Anteil an AP<sub>NPMI</sub> lag im Ergebnis der Copolymerisation als

Agglomerat vor. Auf Grund der höheren Polarität von NPMI im Vergleich zu DVB oder EVB reicht die Schutzwirkung des eingesetzten Suspensionsstabilisators nicht mehr aus, um die gebildeten Copolymertröpfchen im Bereich des klebrigen Zustands vor der Agglomeration zu schützen. Für dieses Copolymersystem ist es notwendig, einen geeigneten Suspensionsstabilisator auszuwählen oder die Polymerisationsbedingungen zugunsten einheitlich geformter Polymerperlen zu verändern (siehe Abschnitt 3.3.2). Einen Einfluss auf die Partikelform und Partikelgröße hat auch das eingesetzte Porogen. Butylacetat wurde bei diesen Versuchen als Porogen gewählt, weil es bei der Darstellung von  $AP_{lat}$  die Bildung großer spezifischer Oberflächen ermöglichte. Es wird jedoch notwendig sein, bei höheren  $x_{NPMI}$  in der Monomermischung ein zweites Porogen hinzuzufügen, wie z.B. Toluol oder Cyclohexan, die gute Lösungsmittel für alle Monomere sind.

### 3.1.2.4 Zusammenfassung

Um die Anwendbarkeit der AP auf die Adsorption polarer Adsorptive zu erweitern, wurde die polymere Matrix der latent porösen AP durch Einsatz chlorhaltiger Porogene in der Suspensionspolymerisation zusätzlich chloriert bzw. chlormethyliert. Der Einsatz von Tetrachlormethan und 1,2-Dichlorethan als Porogene führte bei Variation der Polymerisationsbedingungen, wie z.B. Temperatur, Wasseranteil, Initiatorkonzentration (2,2'-Azo-di-isobutyronitril) zu chlorhaltige latent poröse  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{DiCl}$  mit großen spezifischen Oberflächen (bis 780 m<sup>2</sup>/g) und einem Chlorgehalt bis 12,1 %.

In der Technik werden hochporöse  $AP_{com}$  nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt. Bei der Herstellung der AP nach dem zweistufigen Verfahren war es von besonderem Interesse, schon in der ersten Stufe des Verfahrens gering vernetzte  $AP_{Sty}$  mit einem hohen Gehalt an aliphatisch gebundenen Chlor in der polymeren Matrix, ohne Einsatz von Monochlordimethylether herzustellen. In der zweiten Stufe des Verfahrens, sollte der hohe Chlorgehalt der CP zur Nachvernetzung der polymeren Matrix beitragen und die spezifische Oberfläche der AP erhöht werden.

Für die erste Stufe des Verfahrens wurden Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethylen bzw. Tetrachlorethylen als chlorhaltige Porogene eingesetzt. Die chlorhaltigen Porogene unterschieden sich stark in ihrer Reaktivität. Dies wird in dem unterschiedlichen  $w_{Cl}$  und dem Quellgrad Q der chlorhaltigen CP deutlich. Der Einsatz von Trichlorethylen ermöglicht es, bis zu 12,4 % Chlor in die polymere Matrix einzubauen. Die Verwendung von Tetrachlormethan führt zu  $w_{Cl}=7,5\%$ , Tetrachlorethylen zu  $w_{Cl}=6,0\%$  und 1,2-Dichlorethan zu  $w_{Cl}=1,0\%$ . Die hochvernetzten  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{DiCl}$  und gering vernetzten chlorhaltigen CP wurden in der zweiten Stufe nachvernetzt (Abschnitt 3.1.3).

Die polymere Matrix der latent porösen AP wurde auch durch Copolymerisation von Divinylbenzen und Ethylvinylbenzen mit p-Chlorstyren ( $AP_{p-Cl}$ ) bzw. N-Phenylmaleimid ( $AP_{NPMI}$ ) modifiziert. In die  $AP_{p-Cl}$  wurde bis 27,0mol% aromatisch gebundene Chloratome und in die  $AP_{NPMI}$  bis 18,7mol%

N-Phenylmaleimid eingefügt, wobei die spezifischen Oberflächen der  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  kleiner werden. Durch Variation von  $c_{AIBN}$  im Polymerisationsansatz ist es möglich, die spezifische Oberfläche dieser  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  bis  $600\text{m}^2/\text{g}$  zu steigern.

Die  $AP_{p-Cl}$  unterscheiden sich von den chlorhaltigen  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{DiCl}$  in der Substitutionsstelle der Chloratome in der polymeren Matrix. In den Polymerkügelchen der  $AP_{p-Cl}$  wird der Chlorgehalt von der Mitte bis zur Oberfläche der Polymerkügelchen stetig steigen, während er in den Polymerkügelchen der  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{DiCl}$  gleichmäßig verteilt sein wird. Die  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{DiCl}$  haben im Vergleich zu den  $AP_{p-Cl}$  eine größere spezifische Oberfläche und damit eine grössere Porosität im Gegensatz zu den  $AP_{p-Cl}$ .

Die Copolymerisation von N-Phenylmaleimid mit DVB und EVB stellt besondere Anforderungen an den Suspensionsstabilisator. Im Verlauf der Copolymerisation wurde beobachtet, dass ein großer Anteil der  $AP_{NPMI}$  als Agglomerat vorlag. Für dieses Copolymersystem ist es notwendig, einen geeigneten Suspensionsstabilisator auszuwählen oder die Polymerisationsbedingungen zugunsten einheitlich geformter Polymerperlen zu verändern.

### 3.1.3 Chloralkylierung und Nachvernetzung der AP (A-CP → N-CP)

Für die Verwendung der AP in der Adsorption von Gasen und gelöster organischer Substanzen aus Abwässern ist es von besonderem Interesse, dass sie eine hohe spezifische Oberfläche haben. Bisher wurden im Verlauf dieser Arbeit hochporöse AP<sub>lat</sub> mit spezifischen Oberflächen bis 760m<sup>2</sup>/g in einem einstufigen Verfahren hergestellt. Um die spezifische Oberfläche der AP zu erhöhen, wurden die AP auch nach dem in der Technik üblichen zweistufigen Verfahren hergestellt. Durch Einführung von Chlorgruppen in die polymere Matrix der AP wurde die Möglichkeit eröffnet, auch polare gasförmige und in Abwässern gelöste Substanzen zu adsorbieren.

In der Technik werden hochporöse AP<sub>com</sub>, wie z.B. Lewatit EP63 (siehe Abschnitt 1, Tab.1.1) in einem zweistufigen Verfahren hergestellt. In der ersten Stufe wird Styren mit geringen Mengen von DVB (2-8%) ohne Zusatz inerter Stoffe durch eine Suspensionspolymerisation copolymerisiert /Alesso (2001), Yan (1998), Rana (2001)/. Im Ergebnis der ersten Stufe erhält man unlösliche, feste perlformige Styren-Divinylbenzen-Ethylvinylbenzen-Copolymere (AP<sub>Sty</sub>), die in der zweiten Stufe mit Monochlordimethylether chlormethyliert und gleichzeitig oder in einem nachfolgenden Schritt nachvernetzt werden. Die chlormethylierten Copolymere haben einen hohen Chlorgehalt w<sub>Cl</sub>=23% in der polymeren Matrix. Diese Vorstufe zu AP<sub>com</sub> (z.B. Lewatit EP63) wird mit Monochlordimethylether nachvernetzt. Der Nachteil des zweistufigen Verfahrens besteht darin, dass für die Chlormethylierung und Nachvernetzung die Verwendung des hochtoxischen und karzinogenen Monochlordimethylethers unumgänglich ist.

Anlehnend an das in der Technik übliche zweistufige Verfahren zur Herstellung hochporöser AP<sub>com</sub> wurden im Rahmen der Arbeit hochporöse AP durch Chloralkylierung und Nachvernetzung, ohne Verwendung von Monochlordimethylether, hergestellt.

Die Untersuchungen zur Chloralkylierung und Nachvernetzung der A-CP wurden in zwei Bereiche geteilt.

1. Es wurden gering vernetzte A-CP (AP<sub>Sty</sub>) mit unterschiedlichem Stoffmengenanteil an Divinylbenzen (x<sub>DVB</sub>= 2-19,6mol%) und gering vernetzte chlorhaltige A-CP (Styren-DVB-EVB-CP<sub>Tetra</sub>: x<sub>DVB</sub>=8,9-12,9mol%) mit gesättigten und ungesättigten chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen chloralkyliert. Die polymere Matrix der chloralkylierten AP (N-CP) sollte einen vergleichbar hohen Chlorgehalt wie die Vorstufe zu Lewatit EP63 (w<sub>Cl</sub>=23%) enthalten.

Nach dem bisherigen Wissensstand war davon auszugehen, dass stark vernetzte latent poröse AP auf Grund ihrer starren porösen inneren Struktur nicht die geeigneten Ausgangsprodukte für eine Chloralkylierung und Nachvernetzung darstellen und zu nachvernetzten AP (N-CP) mit noch größerer spezifischer Oberfläche führen würden. Überraschenderweise wurde genau das Gegenteil gefunden.

2. Es wurden hochporöse chlorhaltige A-CP (AP<sub>Tetra</sub>: x<sub>DVB</sub>=61,1mol% und 80,7mol%) mit geeigneten Chloralkane chloralkyliert und nachvernetzt. Das Ziel der Nachvernetzung war, N-CP mit einer vergleichbaren spezifischen Oberfläche wie Lewatit EP63 (S=1100m<sup>2</sup>/g) herzustellen.



Für die Chloralkylierung und Nachvernetzungen der A-CP wurden geeignete chlorhaltige Kohlenwasserstoffe als Quell- und Chloralkylierungsmittel ausgewählt. Der chlorhaltige Kohlenwasserstoff sollte eine hohe Reaktivität in Gegenwart ausgewählter Friedel-Crafts-Katalysatoren (F-C-Kat:  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$ ) und eine geringere Toxizität als Monochlordimethylether aufweisen. Zum Einsatz kamen verschieden substituierte Chloralkane, wie z.B. Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan und eine Mischung aus 1,2-Dichlorethan/Dichlormethan.

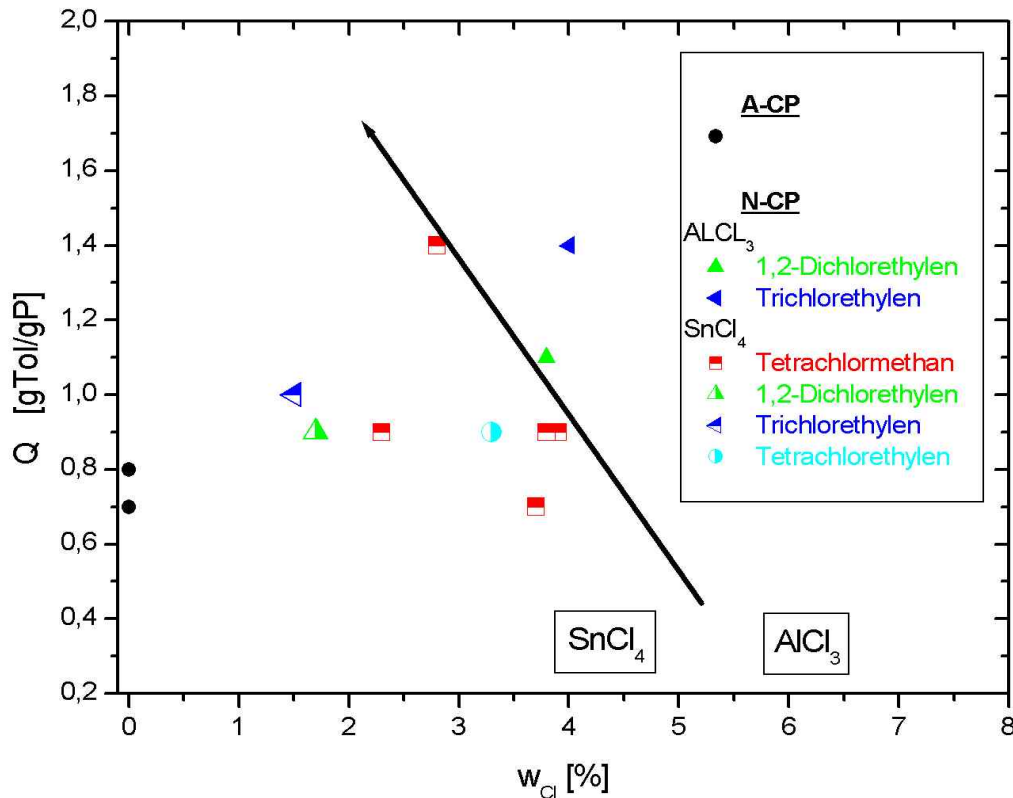
Da Tetrachlormethan schon erfolgreich als chlorhaltiges Porogen in der radikalischen Suspensionspolymerisation von DVB, EVB und Styren zum Einsatz kam (siehe Abschnitt 3.1.2.1) bot die Verwendung von Tetrachlormethan als Chloralkylierungsmittel unter den Bedingungen der F-C-Alkylierung die Möglichkeit, die Untersuchungen zum Einsatz von Tetrachlormethan in der Herstellung hochporöser AP abzurunden. Für die Chloralkylierung wurden auch ungesättigte chlorhaltige Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 1,2-Dichlorethylen, Trichlorethylen und Tetrachlorethylen ausgewählt. Diese können neben der elektrophilen Substitution am Aromaten auch in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen eine elektrophile Addition an ungesättigte Seitenketten der polymeren Matrix der A-CP eingehen.

### 3.1.3.1 Chloralkylierung gering vernetzter $\text{AP}_{\text{Sty}}$ , gering vernetzter chlorhaltiger Styren-DVB-EVB- $\text{CP}_{\text{Tetra}}$ und hochporöser chlorhaltiger $\text{AP}_{\text{Tetra}}$

Die Chloralkylierung gering vernetzter A-CP ( $\text{AP}_{\text{Sty}}$ :  $x_{\text{DVB}}=2-19,6\text{mol}\%$ ) ohne Chlorgehalt und der chlorhaltigen A-CP (Styren-DVB-EVB- $\text{CP}_{\text{Tetra}}$ :  $x_{\text{DVB}}=8,9-12,9\text{mol}\%$  und  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$ :  $x_{\text{DVB}}=61,1\text{mol}\%$  und  $80,7\text{mol}\%$ ) (Abschnitt 6.2.2, Anhang 2) wurde mit Tetrachlormethan und verschiedenen substituierten Chloralkenen, wie 1,2-Dichlorethylen, Trichlorethylen und Tetrachlorethylen in Gegenwart von F-C-Kat ( $c_{\text{SnCl}_4}$  bzw.  $c_{\text{AlCl}_3}=0,094-0,188\text{mol/l}$ ) durchgeführt. In Abhängigkeit von dem eingesetzten F-C-Kat und Chloralkylierungsmittel haben die N-CP einen unterschiedlichen Chlorgehalt  $w_{\text{Cl}}$  und Quellgrad Q.

- **Chloralkylierung gering vernetzter  $\text{AP}_{\text{Sty}}$  ( $x_{\text{DVB}}=9,4\text{mol}\%$ ,  $w_{\text{Cl}}=0\%$ )**

Die Chloralkylierung der  $\text{AP}_{\text{Sty}}$  (A-CP) mit F-C-Kat ( $\text{AlCl}_3$ ) führte im Vergleich zu F-C-Kat ( $\text{SnCl}_4$ ) zu chloralkylierten  $\text{AP}_{\text{Sty}}$  (N-CP) mit einem größerem  $w_{\text{Cl}}$  in der polymeren Matrix (Abb.3.2.1). Der Einsatz von  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator kann aber zur Folge haben, dass bei der Chloralkylierung die perlenförmigen A-CP zerplatzen, während die Chloralkylierung mit  $\text{SnCl}_4$  unter Erhalt der Perlenform der N-CP verläuft.

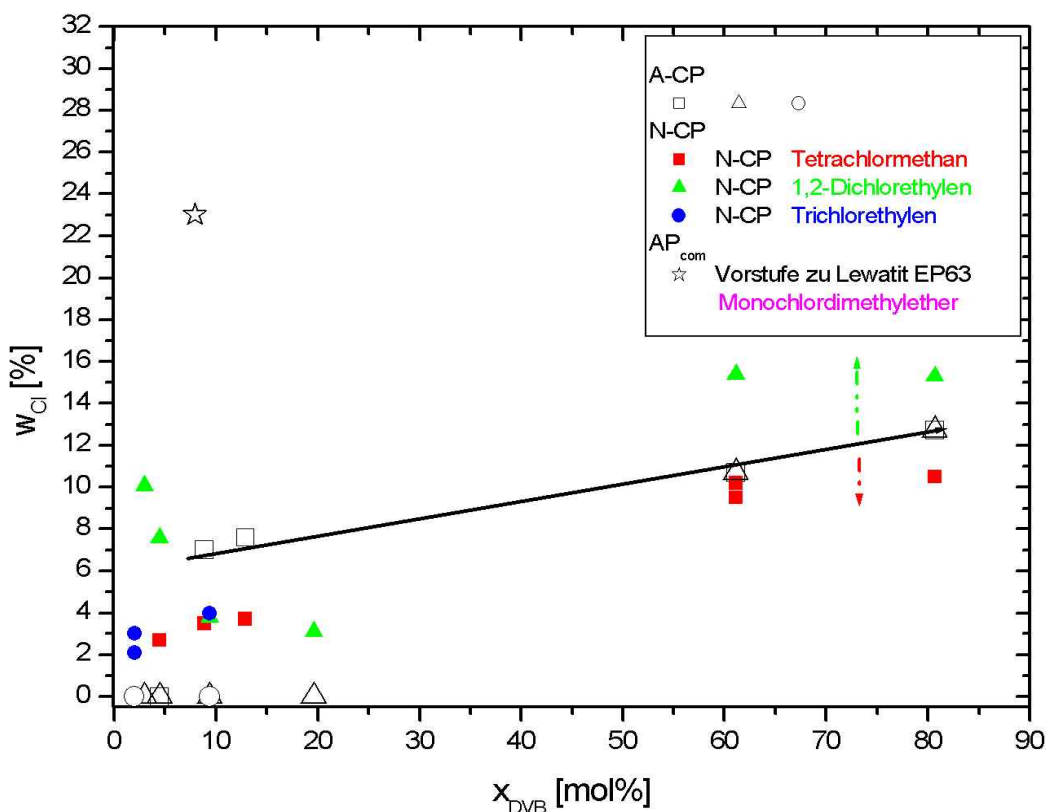


**Abb.3.2.1:**  $w_{Cl}$  und  $Q$  gering vernetzter A-CP ( $x_{DVB}=9,4\text{mol}\%$ ) und chloralkylierter N-CP; F-C-Kat:  $\text{SnCl}_4$  (unterhalb der Linie, offene Symbole) und  $\text{AlCl}_3$  (oberhalb der Linie, volle Symbole)

Von den ausgewählten Chloralkenen eignen sich besonders 1,2-Dichloethylen und Tetrachlorethylen für den Einbau von Chloratomen in gering vernetzte A-CP ( $\text{AP}_{\text{Sty}}$ ). Durch Erhöhung von  $c_{\text{SnCl}_4}$  bzw.  $c_{\text{AlCl}_3}$  von 0,094 auf 0,188mol/l und Reduzierung der Reaktionstemperatur von 20°C auf 5°C konnte  $w_{Cl}$  in den N-CP mit  $x_{DVB}=9,4\text{mol}\%$  auf 3,8% erhöht werden.

- **Chloralkylierung gering vernetzter  $\text{AP}_{\text{Sty}}$  ( $x_{DVB}=2-19,6\text{mol}\%$ ,  $w_{Cl}=0\%$ ) und gering vernetzter chlorhaltiger Styren-DVB-EVB-CP<sub>Tetra</sub> und hochvernetzter chlorhaltiger  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  (N-CP) ( $x_{DVB}=2-80,7\text{mol}\%$ ,  $w_{Cl}\rightarrow 12,7\%$ )**

Einen Einfluss auf  $w_{Cl}$  im chloralkylierten N-CP hat auch der Stoffmengenanteil an DVB ( $x_{DVB}$ ) und  $w_{Cl}$  im A-CP. Je größer  $x_{DVB}$  im chlorhaltigen A-CP ist, desto größer ist  $w_{Cl}$  im N-CP.  $x_{DVB}$  wurde im Bereich von 2-80,7mol% variiert und  $c_{\text{AlCl}_3}=0,188\text{mol/l}$  konstant gehalten. In der Abbildung 3.2.2 ist der  $w_{Cl}$  gering vernetzter A-CP ( $\text{AP}_{\text{Sty}}$ :  $x_{DVB}=2-19,6\text{mol}\%$ ), chlorhaltiger gering vernetzter A-CP (Styren-DVB-EVB-CP<sub>Tetra</sub>:  $x_{DVB}=8,9-12,9\text{mol}\%$ ) und chlorhaltiger hochvernetzter A-CP ( $\text{AP}_{\text{Tetra}}$ :  $x_{DVB}=61,1\text{mol}\%$  und 80,7mol%) und der chloralkylierten N-CP im Vergleich zu  $\text{AP}_{\text{com}}$  (Lewatit EP63) dargestellt.



**Abb.3.2.2:**  $w_{Cl}$  der A-CP (AP<sub>Sty</sub>:  $x_{DVB}$ =4,5-19,6mol%)(AP<sub>Tetra</sub>:  $x_{DVB}$ =8,9-80,7mol% schwarze Linie) und der N-CP im Vergleich zu AP<sub>com</sub> (Lewatit EP63) (F-C-Kat:  $c_{AlCl_3}$  = 0,1875mol/l)

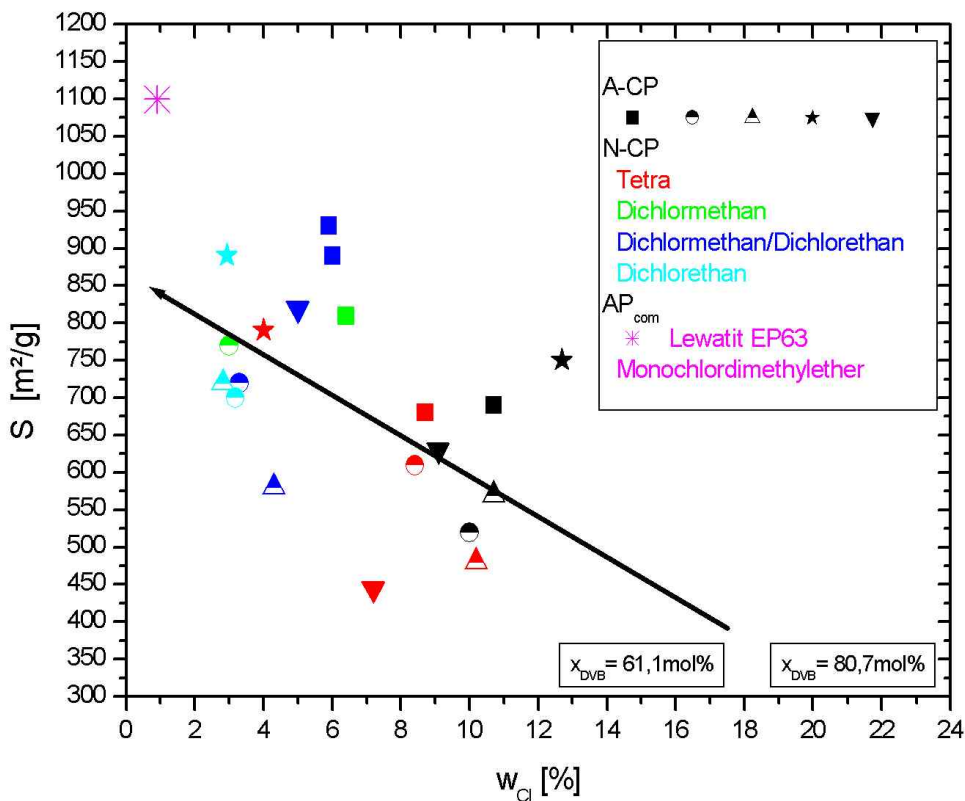
1,2-Dichlorethylen eignet sich besonders für die Chlormethylierung von gering vernetzten AP<sub>Sty</sub> ( $x_{DVB}$ =3-4,5mol%). Der  $w_{Cl}$  in den N-CP steigt auf 10,1%. Wird  $x_{DVB}$  im AP<sub>Sty</sub> auf 19,6mol% erhöht reduziert sich  $w_{Cl}$  auf 3,1%. Die Chloralkylierung chlorhaltiger A-CP ( $x_{DVB}$ =4,5-80,7mol%) in Gegenwart von Tetrachlormethan führt zu einer Reduzierung des  $w_{Cl}$  im N-CP, während der Einsatz von 1,2-Dichlorethylen und Trichlorethylen zu einer weiteren Steigerung des  $w_{Cl}$ >15% im N-CP führt. Im Vergleich dazu hat die Vorstufe von Lewatit EP63 einen  $w_{Cl}$  bis 23%. In einen nachfolgenden Reaktionsschritt können die chloralkylierten hochvernetzten N-CP ( $x_{DVB}$ =61,6mol% und 80,7mol%) z.B. mit Dichlormethan nachvernetzt werden.

### 3.1.3.2 Nachvernetzung hochporöser chlorhaltiger AP<sub>Tetra</sub>

Auf Grund des hohen Chlorgehalts  $w_{Cl}$  der AP<sub>Tetra</sub> mit  $x_{DVB}$ =61,1mol% bzw. 80,7mol%, ist es möglich, diese Materialien mit geeigneten Chloralkylierungsmitteln ohne Einsatz von Monochlordimethylether weiter zu vernetzen. Tetrachlormethan besitzt vier gleich reaktive Halogensubstituenten, so dass alle mit je einem Molekül des Aromaten reagieren könnten. Die Reaktion von Tetra mit Aromaten wie z.B. Benzen bricht jedoch aus sterischen Gründen beim Triphenylchlormethan ab. Demzufolge wird im N-CP immer ein bestimmter Chloranteil vorhanden sein. In der Literatur und in Patentschriften wurde

die Verwendung von 1,2-Dichlorethan und Dichlormethan als Quellmittel und auch Chlorethylierungsmittel beschrieben (Abschnitt 2.2). In der radikalischen Suspensionspolymerisation (siehe Abschnitt 3.1.2.1.1) wurde 1,2-Dichlorethan als chlorhaltiges Porogen und in den vorrangegangenen Versuchen zur Chloralkylierung ausschließlich als Quellmittel eingesetzt. Um die Reaktivität von 1,2-Dichlorethan im Vergleich zu den anderen ausgewählten Chloralkylierungsmittel einzuschätzen, wurden eine Reihe von Nachvernetzungen ausschließlich in Gegenwart von 1,2-Dichlorethan durchgeführt.

Die Nachvernetzung der A-CP ( $AP_{Tetra}$ ) wurde bei 5°C mit  $c_{AlCl_3} = 0,1875 \text{ mol/l}$  durchgeführt. Die spezifischen Oberflächen und  $w_{Cl}$  der hochvernetzten A-CP und in Gegenwart von Tetrachlormethan, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan und einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan/Dichlormethan nachvernetzten N-CP sind in Abbildung 3.2.3 dargestellt.



**Abb.3.2.3:** Spezifische Oberfläche S als Funktion des Chlorgehalts  $w_{Cl}$  der A-CP ( $AP_{Tetra}$ :  $x_{DVB} = 61,1 \text{ mol\%}$  und  $80,7 \text{ mol\%}$ ) und der nachvernetzten N-CP im Vergleich zu  $AP_{com}$  (Lewatit EP 63)

Durch die Nachvernetzung der A-CP konnte die spezifische Oberfläche der AP weiter erhöht werden. Die Nachvernetzung der A-CP in Gegenwart von 1,2-Dichlorethan/Dichlormethan führt zu einer Steigerung der spezifischen Oberfläche um  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die N-CP haben hohe spezifischen Oberflächen von  $890 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $930 \text{ m}^2/\text{g}$ . Der Einsatz von Tetrachlormethan führt bei hochvernetzten

A-CP unter den gewählten Reaktionsbedingungen zu einer geringen Steigerung der spezifischen Oberfläche auf  $790\text{m}^2/\text{g}$  unter geringfügiger Reduzierung von  $w_{\text{Cl}}$ . Dichlormethan kann besonders zur Nachvernetzung von A-CP mit  $x_{\text{DVB}} = 61,1\text{mol}\%$  eingesetzt werden. Die spezifische Oberfläche der A-CP wird um  $250\text{m}^2/\text{g}$  auf  $770\text{m}^2/\text{g}$  erhöht. Bei stärker vernetzte A-CP mit  $x_{\text{DVB}} = 80,7\text{mol}\%$  wird die spezifische Oberfläche um  $120\text{m}^2/\text{g}$  auf  $810\text{m}^2/\text{g}$  gesteigert.

Die N-CP haben einen noch relativ großen  $w_{\text{Cl}}$ . Das eröffnet die Möglichkeit, die spezifische Oberfläche der N-CP durch die Variation der Reaktionsbedingungen noch weiter zu erhöhen.

Der Einsatz von 1,2-Dichlorethan ermöglicht es, die spezifische Oberfläche der A-CP um  $140\text{m}^2/\text{g}$  bis  $180\text{m}^2/\text{g}$  zu erhöhen. Die N-CP erreichten spezifische Oberflächen bis  $890\text{m}^2/\text{g}$ . Bemerkenswert ist, dass der  $w_{\text{Cl}}$  im N-CP stark reduziert wurde. Demnach kann unter den Reaktionsbedingungen 1,2-Dichlorethan nicht nur als Quellmittel, sondern auch als Chloralkylierungsmittel eingesetzt werden.

Für chlorhaltige, gering vernetzte A-CP mit  $x_{\text{DVB}} < 13\text{mol}\%$  ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen der Einsatz von 1,2-Dichlorethan als Chloralkylierungsmittel nicht empfehlenswert, da die perlenförmigen A-CP während der Chlormethylierung aufbrechen und zu Pulver zerfallen. Überraschenderweise tritt dieser Effekt nicht auf, wenn 1,2-Dichlorethan bei der Nachvernetzung als Quellmittel in Gegenwart von Chloralkylierungsmittel eingesetzt wird.

Das Ziel der Nachvernetzung war, N-CP mit einer vergleichbaren spezifischen Oberfläche wie Lewatit EP63 ( $S = 1100\text{m}^2/\text{g}$ ,  $w_{\text{Cl}} = 0,9\%$ ) herzustellen. In dem zweistufigen Verfahren konnten N-CP mit spezifischen Oberflächen von  $890\text{m}^2/\text{g}$  bis  $930\text{m}^2/\text{g}$  und einem  $w_{\text{Cl}} \rightarrow 6\%$  hergestellt werden. Der Einsatz von 1,2-Dichlorethan/Dichlormethan bzw. 1,2-Dichlorethan führte zu N-CP mit den höchsten spezifischen Oberflächen. Im Vergleich dazu wurden in dem einstufigen Verfahren  $\text{AP}_{\text{lat}}$  mit spezifischen Oberflächen bis  $760\text{m}^2/\text{g}$  und chlorhaltige  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und  $\text{AP}_{\text{DiCl}}$  mit spezifischen Oberflächen bis  $780\text{m}^2/\text{g}$  und  $w_{\text{Cl}} \rightarrow 12,8\%$  hergestellt.

### **3.1.3.3 Zusammenfassung**

Von besonderen Interesse für die Verwendung der AP in der Adsorption von Gasen und gelösten organischen Substanzen aus Abwässern ist, dass sie eine hohe spezifische Oberfläche haben. Bisher wurden im Verlauf dieser Arbeit hochporöse  $\text{AP}_{\text{lat}}$  mit spezifischen Oberflächen bis  $760\text{m}^2/\text{g}$  in einem einstufigen Verfahren hergestellt. Um die spezifische Oberfläche der AP zu erhöhen, wurden die AP auch nach dem in der Technik üblichen zweistufigen Verfahren hergestellt. Durch Einführung von Chlorgruppen in die polymere Matrix der AP, wurde die Möglichkeit eröffnet, auch polare gasförmige und in Abwässern gelöste Substanzen zu adsorbieren.

In der Technik werden hochporöse  $\text{AP}_{\text{com}}$  zuerst chlormethyliert und in einem nachfolgenden Schritt nachvernetzt. Im ersten Schritt des zweistufigen Verfahrens war es das Ziel, durch Chloralkylierung mit einer Auswahl geeigneter Chloralkylierungsmittel einen hohen Chlorgehalt in die polymere Matrix gering vernetzter  $\text{AP}_{\text{Sty}}$ , gering vernetzter chlorhaltiger A-CP (Styren-DVB-EVB-CP<sub>Tetra</sub>) und hochporöser chlorhaltiger  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  einzuführen. 1,2-Dichlorethylen eignet sich besonders für die

Chlormethylierung von gering vernetzten  $AP_{Sty}$  ( $x_{DVB}=3-4,5\text{mol}\%$ ). Der Chlorgehalt dieser N-CP erreichte Werte  $w_{Cl} > 10\%$ . Werden chlorhaltige hochporöse A-CP ( $AP_{Tetra}$ ) mit 1,2-Dichlorethylen chlormethyliert, steigt im N-CP der Chlorgehalt weiter an auf  $w_{Cl} > 15\%$ . Im Vergleich dazu hat die Vorstufe von Lewatit EP63 einen Chlorgehalt von  $w_{Cl}=23\%$ .

Im zweiten Schritt des zweistufigen Verfahrens war es das Ziel, hochporöse N-CP mit einer vergleichbaren spezifischen Oberflächen wie Lewatit EP63 ( $S=1100\text{m}^2/\text{g}$ ,  $w_{Cl}=0,9\%$ ) herzustellen. Es ist gelungen, durch Nachvernetzung hochporöser chlorhaltiger A-CP die spezifischen Oberflächen der N-CP auf  $930\text{m}^2/\text{g}$  zu erhöhen. Die N-CP haben einen  $w_{Cl} \rightarrow 6\%$ . Der Einsatz von 1,2-Dichlorethan bzw. 1,2-Dichlorethan/Dichlormethan führte zu N-CP mit den höchsten spezifischen Oberflächen. Im Vergleich dazu wurden in dem einstufigen Verfahren  $AP_{lat}$  mit spezifischen Oberflächen bis  $760\text{m}^2/\text{g}$  und hochporöse chlorhaltige  $AP_{Tetra}$  und  $AP_{DiCl}$  mit spezifischen Oberflächen bis  $780\text{m}^2/\text{g}$  und  $w_{Cl} \rightarrow 12,8\%$  hergestellt.

Die hochporösen chlorhaltigen N-CP können zur Adsorption von Gasen und in Abwässern gelöster organischer Substanzen eingesetzt werden.

## **3.2 Charakterisierung der Struktur und Eigenschaften der AP**

Die Charakterisierung der polymeren Matrix bildet einen wichtigen Ausgangspunkt, um detaillierte Informationen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften zu erhalten. Die Informationen können die Grundlage für neue Ansätze zur weiteren Optimierung der Porenstruktur bilden und andere Möglichkeiten zur strukturellen Modifizierung aufzeigen. Die strukturellen Eigenschaften der AP werden von der chemischen Zusammensetzung und den Polymerisationsbedingungen, unter denen die AP hergestellt wurden, stark beeinflusst. In Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen haben die AP unterschiedliche spezifische Oberflächen, Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen. Die Art der Monomere, die quantitative Zusammensetzung der Monomere in der Monomermischung und die Reaktivität der chlorhaltigen Porogene in der organischen Phase beeinflussen erheblich die spezifische Oberfläche der AP, die Thermostabilität und die Adsorptionskapazität der AP für Gase und in Abwässer gelöste organische Substanzen. Ein zentraler Strukturparameter ist der Vernetzungsgrad der AP, der nicht nur zur Variation der strukturellen Eigenschaften eingesetzt werden kann, sondern auch den Chlorgehalt in den AP beeinflusst. Dieser ist besonders für die Nachvernetzung eine charakteristische Größe. Die Auswirkungen der chemischen Struktur auf die Eigenschaften der AP werden in diesem Abschnitt ebenfalls untersucht.

### **3.2.1 Einfluss der Polymerisationsbedingungen in der Suspensionspolymerisation auf die Partikelform, Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung**

Die Suspensionspolymerisation wird allgemein zur Darstellung von Perlen im Normalkornbereich angewandt. In der Literatur und in Patenten werden verschiedene Verfahren beschrieben, die zur Bildung einheitlich geformter Polymerperlen geeignet sind. In diesen werden die Zahl der Umdrehungen der Rührereinrichtung, das Flüssigkeitsverhältnis (Phasenverhältnis organische Phase: Wasser) und die Unterschiede in der Dichte der organischen Phase und der wässrigen Phase variiert. Einen Einfluss haben auch die Viskosität der wässrigen Phase sowie die Art und Konzentration des Suspensionsstabilisators. Nach dem bisherigen Wissensstand ist es aber noch schwierig, die Ausbeute an den gewünschten Polymerperlen mit einer Partikelgröße außerhalb des Normalkornbereiches (100µm bis 1200µm) zu erhöhen /Yang (1991), Vivaldo-Lima(1997)/. Bisher ist es noch nicht gelungen, die Öltröpfchenverteilung in der Anfangsstufe der Polymerisation vollständig einheitlich zu gestalten und das uneinheitliche Wachstum der Öltröpfchen wegen der Unterschiede ihrer Koalesziergeschwindigkeit und Dispersionsgeschwindigkeit zu inhibieren.

Werden die Polymerperlen in einer gerührten Suspension (Batch-Verfahren) (siehe Anhang 1, Abschnitt 6.1.1) hergestellt, so können sie besonders im flüssigen und Gelzustand miteinander

kollidieren. Entweder brechen die Tropfen auf und es entstehen kleinere Tropfen oder sie verbinden sich zu größeren Tropfen. Deshalb haben die Perlen eine breite Partikelgrößenverteilung und müssen gesiebt werden.

In der vorliegenden Arbeit konnten durch Variation der Faktoren überwiegend regelmässig geformte AP-Perlen hergestellt werden. Die Abhängigkeit der Partikelgröße der AP wurde von folgenden Faktoren untersucht:

- *Form des Rührreaktors*
- *Variation der Rührgeschwindigkeit*
- *Art und Konzentration des Suspensionsstabilisators  $c_{\text{Stab}}$*

Unter bestimmten Polymerisationsbedingungen wurde beobachtet, dass die Suspension „zusammenfällt“. Auf diese Weise erhält man große, unförmige bzw. vollständig agglomerierte Polymerteilchen unterschiedlicher Größe. Die Stabilität der Suspension scheint nur in einem begrenzten Bereich vorhanden zu sein. Der Grenzbereich wurde nicht weiter untersucht.

### **3.2.1.1 Form des Rührreaktors und Rührgeschwindigkeit**

- **Form des Rührreaktors**

Die Größe der Monomertröpfchen wird zu Beginn der Polymerisation auch von den apparativen Eigenschaften, wie z.B. der Form und Größe des Reaktors und des Rührers bestimmt. Zu Beginn der Polymerisationsversuche wurden die AP in einem runden 250 ml Dreihalskolben hergestellt. Es stellte sich heraus, dass runde Gefässe für die Darstellung perlenförmiger AP ungeeignet sind. In jedem Versuch entstanden bis zu 1cm große stäbchenförmige AP. Erst der Austausch der runden Dreihalskolben durch einen zylinderförmigen Dreihalssulfierkolben erbrachte die erwünschten runden AP. Der Einsatz zylinderförmiger Rührreaktoren hat demnach eine positive Wirkung auf die Form der AP.

- **Variation der Rührgeschwindigkeit**

Die Rührgeschwindigkeit hat einen großen Einfluß auf die Größe der Monomertröpfchen.

Innerhalb des Rührreaktors bildet sich ein Geschwindigkeitsgefälle aus. Aus diesem Grund ist die kontinuierliche Phase (wässrige Phase) in Flüssigkeitsschichten unterschiedlicher Geschwindigkeit unterteilt, in denen sich die Monomertröpfchen befinden. Da die Größe der Monomertröpfchen in erster Linie von der Rührgeschwindigkeit beeinflusst wird, ist die Größe der Monomertröpfchen ortsabhängig und es resultiert eine Tröpfchengrößenverteilung innerhalb des Rührkessels. Die Zerkleinerung der Monomertröpfchen erfolgt in Abhängigkeit von den eingestellten Polymerisationsbedingungen nur bis zu einer bestimmten Partikelgröße (Grenzdurchmesser). Wird durch Zerteilungsvorgänge die Oberfläche der organischen Phase erhöht, nimmt die Größe der Monomertröpfchen linear ab. Zur Bildung einheitlich runder AP wurde die Rührgeschwindigkeit im



Bereich von  $400 \text{Umin}^{-1}$  bis  $750 \text{Umin}^{-1}$  variiert (siehe Anhang 4, Tab. 6.1). Im allgemeinen war es einfacher, AP mit kleiner Partikelgrösse herzustellen, als AP mit einheitlich runden stabilen Partikeln, deren Grösse  $>1 \text{mm}$  ist, da die großen Partikel während der Aufarbeitung des Polymerisationsansatzes zu Pulver zerfallen. Die breite Partikelgrössenverteilung ist besonders bei den AP zu beobachten, deren Polymeransatz mit einer Geschwindigkeit von  $400\text{-}500 \text{Umin}^{-1}$  gerührt wurde. Die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf  $750 \text{Umin}^{-1}$  führte zu AP mit engeren Partikelgrössenverteilungen und kleineren mittleren Partikeldurchmessern.

• **Schlussfolgerung zum Einfluss der Polymerisationsparameter auf die Partikelgrösse**

Anhand aus der Literatur erhältlicher Ergebnisse zum Einfluss der Polymerisationsparameter und eigener Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass die Partikelgrösse  $2r$  der AP bei der Suspensionspolymerisation von folgenden Parametern abhängig ist:

1. Rührgeschwindigkeit  $D$  /EP 0070023 A2/
2. Dichte der organischen Phase (Tröpfchen vor Erreichen des Gelpunktes)  $\rho_T$  und der wässrigen Phase  $\rho_{Fl}$  /EP 0070023 A2, EP 0005619 A2/
3. dynamische Viskosität der wässrigen Phase  $\eta_{Fl}$  /EP 0070023 A2, EP 0070023 A2, EP 0005619 A2/

Die Partikelgrösse  $2r$  der AP steigt, wenn die dynamische Viskosität der wässrigen Phase  $\eta_{Fl}$  erhöht oder die Rührgeschwindigkeit  $D$  verringert wird. Die Reduzierung der Differenz der Dichte zwischen der organischen Phase (Tröpfchen vor Erreichen des Gelpunktes)  $\rho_T$  und der wässrigen Phase  $\rho_{Fl}$  führt ebenfalls zur Erhöhung der Partikelgrösse  $2r$  der AP.

$$2r \uparrow \text{ wenn } \eta_{Fl} \uparrow \text{ oder } (\rho_T - \rho_{Fl}) \downarrow \text{ bzw. } D \downarrow \quad (3-3)$$

Nach einer Modifizierung des Stokes-Gesetzes, bei dem die Fallgeschwindigkeit  $v(\text{m s}^{-1})$  und die Fallbeschleunigung  $g(\text{m s}^{-2})$  durch die Rührgeschwindigkeit  $D(\text{s}^{-1})$  ersetzt werden kann, sollte es möglich sein, nach der folgenden Gleichung durch Einführung einer Konstante  $K$ , die Partikelgrösse  $2r$  der AP aus den Polymerisationsparametern zu berechnen:

$$r = \sqrt{K \frac{9\eta_{Fl}}{2(\rho_T - \rho_{Fl})D}} \quad (3-4)$$

Hierbei sind  $r$  der Radius des Partikel,  $\rho_T$  die Dichte der organischen Phase (Tröpfchen vor Erreichen des Gelpunktes),  $\rho_{Fl}$  die Dichte der wässrigen Phase und  $\eta_{Fl}$  die dynamische Viskosität der wässrigen Phase.

Die Konstante K wird z.B. zur Charakterisierung der apparativen Eigenschaften verwendet. Die Gültigkeit der Gleichung wurde in dieser Arbeit nicht untersucht, könnte aber in weiteren Untersuchungen durch gezielte Variationen der Polymerisationsparameter überprüft werden.

### 3.2.1.2 Suspensionsstabilisator

Die Oberfläche vieler kleiner Tröpfchen ist größer als bei einem großen Tröpfchen, wodurch für die Stabilisierung der kleinen Tröpfchen in der Flüssigkeitsschicht mehr Stabilisatormoleküle benötigt werden als in der Flüssigkeitsschicht mit den großen Tröpfchen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Suspensionspolymerisationen in Gegenwart eines neuen Suspensionsstabilisators durchgeführt, mit dessen Einsatz es möglich war, die während der Suspensionspolymerisation gleichzeitig ablaufene Emulsionspolymerisation weitgehend zu unterbinden (siehe Anhang 4, Tab.6.2). Dabei handelt es sich um kommerziell erhältliche Trockenhefe (Wassergehalt von 8-12%) und feuchte Hefe bzw. Bäckerhefe (Zuchtrassen von *Saccharomyces cerevisiae*) mit einem Wassergehalt von ca.70%. Die Zusammensetzung der Trockenhefe ist nicht konstant, sondern von der Art der getrockneten Hefe abhängig (Tab.3.3.1) /Dr.Oetker Trockenhefe, RUF-Trockenbackhefe/.

**Tab.3.3.1:** Wassergehalt, Stickstoffanteil, Fett, Asche und stickstofffreie Extraktionsstoffe ausgewählter Trockenhefe (Backhefe) /Völtz (1915), Meyer (1916)/

Wasser (%)	Stickstoffverbindungen (%)	Fett (%)	stickstofffreie Extraktionsstoffe (%)	Asche (%)
5,9	52,5 die sich z.B. zusammensetzen aus: Monoaminosäuren 56% Lysin und Cholin 4% Arginin und Hystidin 22% Alloxurbasen 7% und Ammoniak 11%	5,8	24,7	11,1
11,5	45,1	/	25,1	18,3

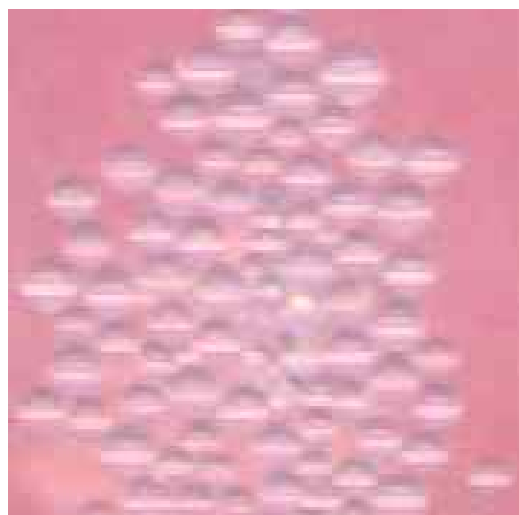
Entsprechend der chemischen Zusammensetzung sollten Amino- und Carboxylgruppen in der Hefe vorhanden sein. Sicher sind die aktiven Bestandteile auch noch längerkettig (vergleichbar mit Polyelektrolyten), die entsprechend der Umgebung auch unterschiedliche Strukturen aufweisen. All diese Faktoren spielen bei dem Stabilisierungsprozeß eine Rolle.

• **Ergebnisse zum Einsatz von Hefe als Suspensionsstabilisator**

Die Standardsuspensionspolymerisation wurde mit verschiedenen Konzentrationen an Hefe durchgeführt (siehe Anhang 4, Tab.6.1 und 6.2). Es wurden perlenförmige AP mit grossen spezifischen Oberflächen (S) hergestellt, deren mittlere Partikelgrösse  $\bar{\phi}$  und Partikelgrößenverteilung ( $\leftrightarrow$ ) von den Polymerisationsbedingungen abhängen (Abb. 3.3.1 bis 3.3.5).



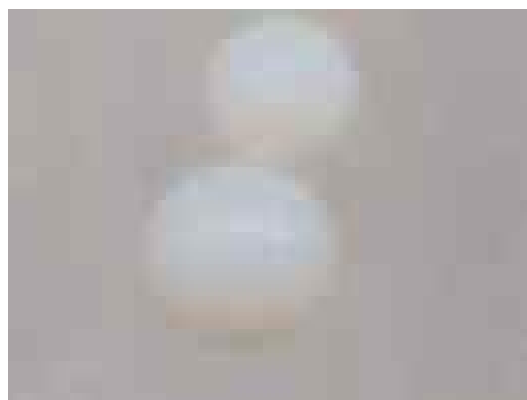
**Abb.3.3.1:** AP<sub>lat</sub> (S=704m<sup>2</sup>/g)  
 $\leftrightarrow$ : 542-2000 $\mu$ m (99,0%)  
 $\bar{\phi}$ : 787 $\mu$ m



**Abb.3.3.2:** AP<sub>lat</sub> (S=670m<sup>2</sup>/g)  
 $\leftrightarrow$ : 194-494 $\mu$ m (99,5%)  
 $\bar{\phi}$ : 310 $\mu$ m



**Abb.3.3.3:** AP<sub>Theta</sub> (S=412m<sup>2</sup>/g)  
 $\leftrightarrow$ : 373-1255  $\mu$ m (97,9%)  
 $\bar{\phi}$ : 656 $\mu$ m

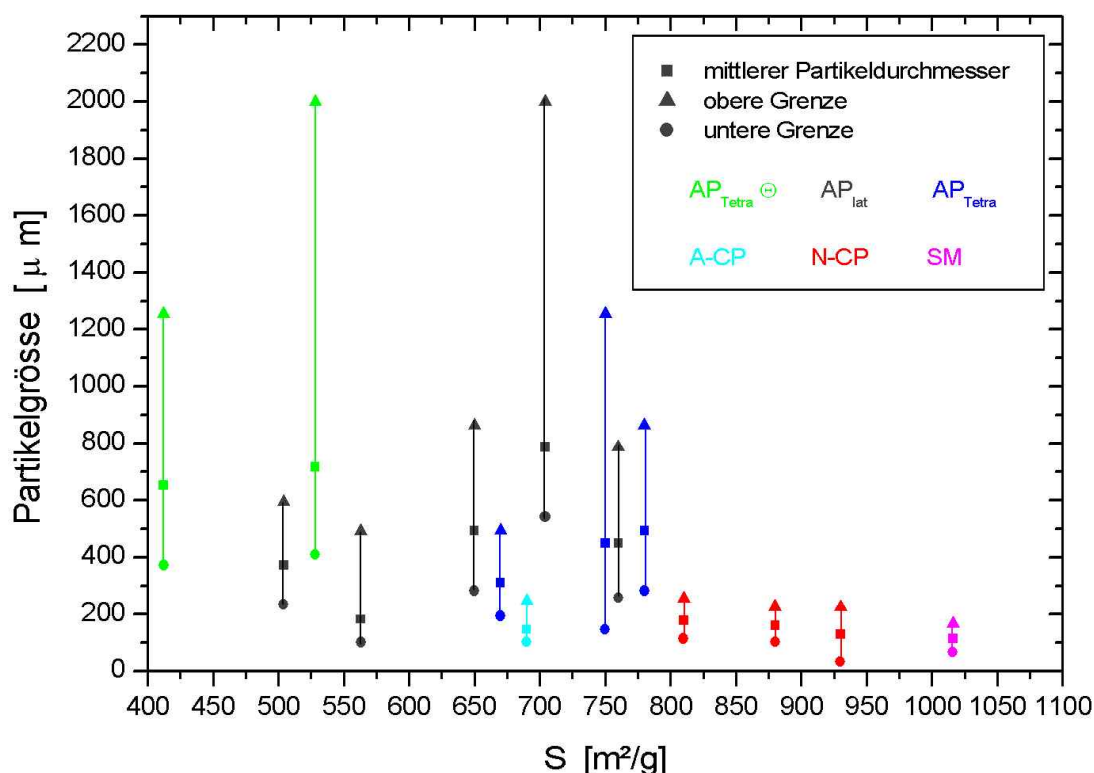


**Abb.3.3.4:** AP<sub>Tetra</sub> (S=528m<sup>2</sup>/g)  
 $\leftrightarrow$ : 410-200  $\mu$ m (97,5%)  
 $\bar{\phi}$ : 717 $\mu$ m

Die latent porösen AP<sub>lat</sub> und AP<sub>Theta</sub> und chlorhaltigen AP<sub>Tetra</sub> und A-CP sind farblos oder haben weiße perlenförmige Partikel. Zur Darstellung der kleinen farblosen Partikel des AP<sub>lat</sub> (Abb.3.3.2) wurde ein roter Hintergrund als Kontrast gewählt. Nachvernetzte N-CP (Abb.3.3.6) haben eine braune Färbung, ähnlich wie Lewatit EP63, die auf eingeschlossene Rückstände des F-C-Kat schließen lassen. Durch Modifizierung der AP mit p-Chlorstyren und N-Phenylmaleimid wurden Partikel hergestellt, die keine einheitlich runde Form aufweisen und eine weite Partikelgrößenverteilung haben.

Durch Ermittlung der Partikelgrößenverteilung war es möglich, gezielt auf den Herstellungsprozess der AP durch Variation der Polymerisationsbedingungen einzuwirken (Anhang 4, Abb.6.4.1 und 6.4.2). Gleichzeitig konnte die Wirksamkeit der Hefe als neuer Suspensionsstabilisator untersucht werden.

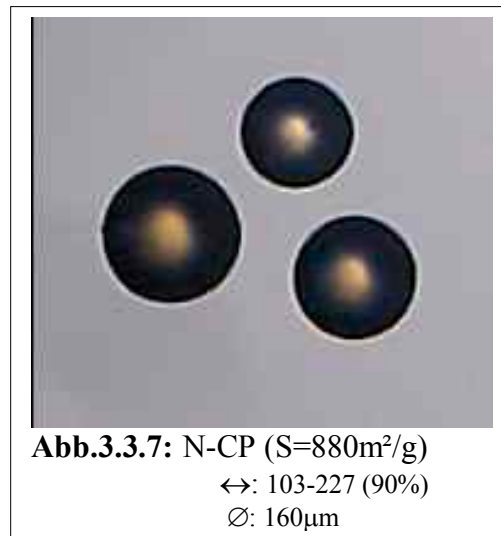
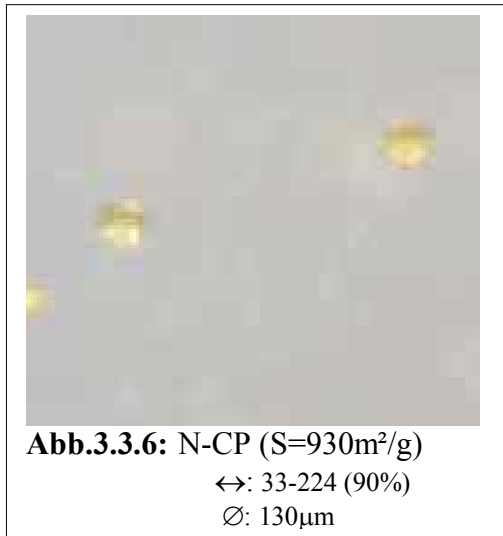
Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der AP wurde mit dem Partikelmeßgerät LS Partikelgrößenanalysator in dem Institut für Pharmazie der Freien Universität zu Berlin und in Zusammenarbeit mit der Fa. COULTER durchgeführt. Die AP wurden nach der Herstellung nicht gesiebt, so dass auch sehr kleine oder einzelne große Partikel in den Zählprozeß mit eingingen. Als Lösungsmittel wurde eine wässrige Methanol-Lösung verwendet. Es wurde die integrale Partikelgrößenverteilung, der volumengewichtete mittlere Partikelgrößendurchmesser sowie der häufigste Partikeldurchmesser im Bereich von  $0,4\mu\text{m}$  bis  $2000\mu\text{m}$  aus jeweils einer Probenmessung bestimmt. Die Partikelgrößen der latent porösen  $\text{AP}_{\text{lat}}$  und  $\text{AP}_{\text{Theta}}$ , der chlorhaltigen  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$ , A-CP und der nachvernetzten N-CP wurden mit einem handelsüblichen Festphasenmaterial (SM) verglichen (Abb.3.3.5).



**Abb. 3.3.5:** Partikelgrößenverteilung ausgewählter  $\text{AP}_{\text{Theta}}$ ,  $\text{AP}_{\text{lat}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und der A-CP und N-CP im Vergleich zu einem Festphasenmaterial (SM)

Chlorhaltige  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  zeigen eine kleinere Partikelgrößenverteilung und kleinere mittlere Partikeldurchmesser als chlorhaltige  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$ , die unter Thetabedingungen ( $\theta$ ) hergestellt wurden. Mit steigender spezifischer Oberfläche steigt der mittlere Partikeldurchmesser der  $\text{AP}_{\text{lat}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Theta}}$  und

AP<sub>Tetra</sub>, die unter vergleichbaren Polymerisationsbedingungen hergestellt wurden, leicht an. Die Partikelgrößen des A-CP und N-CP (Abb.3.3.6 und 3.3.7) sind eng verteilt und können mit den eines handelsüblichen Festphasenmaterials (SM) verglichen werden.



Das N-CP (S=930m<sup>2</sup>/g), das durch Nachvernetzung des A-CP (S=690m<sup>2</sup>/g) in Gegenwart einer Mischung aus 1,2-Dichlorethan/Dichlormethan hergestellt wurde, weist einen hohen Anteil an kleinen Partikeln auf. Durch die Nachvernetzung wurden einige große Partikel zerstört.

Durch die große spezifische Oberfläche und die homogene Partikelgrößenverteilung ist es möglich, die

A-CP und N-CP ebenfalls als Festphasenmaterialien in adsorptiven Reinigungsverfahren einzusetzen.

Bei der Herstellung der AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Theta</sub> und AP<sub>Tetra</sub> wurde Hefe als Suspensionsstabilisator erfolgreich eingesetzt. Dabei zeichnete sich der Einsatz von Hefe als Suspensionsstabilisator im Vergleich zu anderen in der Technik üblichen Suspensionsstabilisatoren durch folgende Vorteile aus:

1. Bereits sehr geringe Anteile an Hefe ( $c_{\text{Stab}}=0,017$  bis 0,17% bezogen auf die wässrige Phase) führen zu einheitlichen Polymerperlen, die in ihrer Größe in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen variabel sind. Wird  $c_{\text{Stab}}$  der Hefe auf Werte im Bereich >0,33% bis 0,51% erhöht, sinkt der Umsatz auf 95%. Es ist demnach nicht sinnvoll und wie gezeigt wird, auch nicht notwendig,  $c_{\text{Stab}}$  der Hefe >0,17% zu wählen. Damit liegt der eingesetzte Anteil an Hefe im untersten Bereich der in der Technik üblicherweise eingesetzten  $c_{\text{Stab}}$ .
2. Durch den Einsatz der Hefe als Suspensionsstabilisator wurde die Möglichkeit einer sonst parallel zur Suspensionspolymerisation ablaufenden Emulsionspolymerisation unterbunden. Die Ausbeute an Polymerisat mit gleichmäßig geformten Polymerperlen geringer Partikelgrößenverteilung und freien Porensystem konnte erhöht werden.

3. Die Aufarbeitung des Polymeransatzes ist im Vergleich zu den in der Technik üblichen Reinigungsverfahren sehr vereinfacht. Die Hefe lässt sich mit Wasser von den Polymerperlen entfernen. Die Reinigung der Polymerperlen mit Reagenzien wie z.B. Methanol ist nur noch nötig, wenn sich noch Spuren von Monomererückständen im Polymerisat befinden.

Die Verwendung der Hefe als Suspensionsstabilisator ist auch durch die einfache Handhabung und Umweltverträglichkeit für weitere Anwendungen interessant und wurde deshalb zum Patent angemeldet. /DE 19920027 A1: Reinhardt, S., Gega-Sicherheitsdienst, „Verfahren zur Stabilisierung von Suspensionen in der Perl- bzw. Suspensionspolymerisation“/

Bei der Herstellung von AP mit p-Chlorstyren oder N-Phenylmaleimid in der polymeren Matrix ( $AP_{p-Cl}$  bzw.  $AP_{NPMI}$ ) entstanden unter den Polymerisationsbedingungen AP mit einer breiten Partikelgrößenverteilung. Die Partikel der  $AP_{NPMI}$  lagen zum Teil auch als Agglomerat vor. Um regelmäßig geformte  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  in Gegenwart von Hefe als Suspensionsstabilisator herzustellen, ist es notwendig, diese durch eine Kern-Schale-Polymerisation herzustellen.

Schwachula untersuchte den strukturbestimmenden Einfluss von Divinylbenzen auf die Eigenschaften von Ionenaustauscherharzen und stellte fest, dass auf Grund der unterschiedlichen r-Werte das Divinylbenzen im Vergleich zu Styren am Anfang der Polymerisation bevorzugt in den Kern des Polymergerüsts eingebaut wird. Dadurch bewirkt der Einbau von DVB die Bildung von engmaschigen Netzwerken, die durch langkettige, weniger vernetzte Ketten verbunden sind /Schwachula (1978)/.

Anknüpfend an die Untersuchungen von Schwachula stellten Li, Stöver und Zheng eine Möglichkeit der Herstellung regelmäßig geformter kugelförmiger Polymerpartikel vor. Sie stellten einheitlich geformte modifizierte AP in einem zweistufigen Verfahren her, in dem in der ersten Stufe der Kern der Partikel mit 55-80%igem Divinylbenzen ohne Anwesenheit eines Stabilisators gebildet wurde. In der zweiten Stufe wurde der DVB-Kern des Partikels mit einer Schale aus ausgewählten Monomeren mit funktionellen Gruppen in Gegenwart von geeigneten Lösungsmitteln umgeben. Die Porosität wird durch die Wahl der Monomere und der Lösungsmittel gesteuert. Es wurden Kern-Schale-AP mit spezifischen Oberflächen von 242-508m<sup>2</sup>/g und Partikelgrößen im Mikrometerbereich hergestellt /Li (2000), Zheng (2002)/.

Sowohl in den hergestellten AP als auch in den Kern-Schale-AP befindet sich im Inneren der Polymerpartikel bevorzugt das Divinylbenzen. Die Kern-Schale-Variante zur Herstellung regelmäßig geformter AP ist eine interessante Variante, modifizierte AP mit p-Chlorstyren oder N-Phenylmaleimid mit einheitlicher Partikelgröße und einer engen Partikelgrößenverteilung herzustellen. Durch gezielte Variation der Monomerzusammensetzung und der Porogenmischung wird es möglich sein, in Gegenwart von Hefe als Suspensionsstabilisator, hochporöse chemisch modifizierte Kern-Schale-AP mit einheitlicher Partikelform und Größe herzustellen.

### 3.2.1.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Abhängigkeit der Partikelgröße der AP von der Form des Rührreaktors, der Rührgeschwindigkeit und der Art und Konzentration des Suspensionsstabilisators untersucht. Es stellte sich heraus, dass runde Rührreaktoren für die Darstellung perlenförmiger AP ungeeignet sind. In jedem Versuch entstanden bis zu 1cm große stäbchenförmige AP. Erst der Einsatz von zylinderförmigen Rührreaktoren ermöglichte die Herstellung runder AP. Wie erwartet, konnte die Partikelgröße der AP durch Variation der Rührgeschwindigkeit eingestellt werden.

Bei der Herstellung der AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Theta</sub> und AP<sub>Tetra</sub> wurde Hefe als Suspensionsstabilisator erfolgreich eingesetzt. Bereits sehr geringe Anteile an Hefe führen zu einheitlichen Polymerperlen, deren Größe in Abhängigkeit von den Polymerisationsbedingungen eingestellt werden kann. Auch die Aufarbeitung des Polymerisationsansatzes und Reinigung der polymeren Perlen wurde durch den Einsatz der Hefe vereinfacht. Die Verwendung der Hefe als Suspensionsstabilisator ist aufgrund der einfachen Handhabung und Umweltverträglichkeit für weitere Anwendungen interessant und wurde deshalb zum Patent angemeldet. /DE 19920027 A1/

Bei der Herstellung der AP mit p-Chlorstyren oder N-Phenylmaleimid (AP<sub>p-Cl</sub> bzw. AP<sub>NPMI</sub>) entstanden unter den Polymerisationsbedingungen AP mit einer breiten Partikelgrößenverteilung. Die Partikel der AP<sub>NPMI</sub> lagen zum Teil auch als Agglomerat vor. Eine Kern-Schale-Variante zur Herstellung regelmässig geformter AP ist eine interessante Variante, in Gegenwart von Hefe als Suspensionsstabilisator, modifizierte AP mit p-Chlorstyren oder N-Phenylmaleimid mit einheitlicher Partikelgröße und eine engen Partikelgrößenverteilung herzustellen.

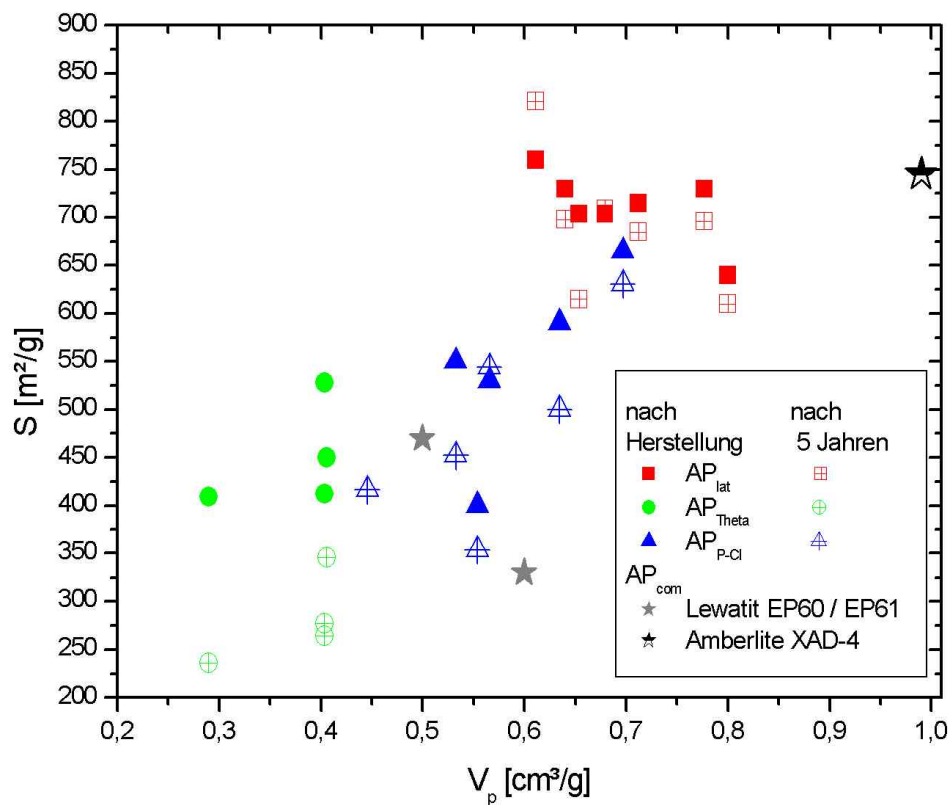
Die N-CP haben vergleichbare Partikelgrößen wie die A-CP. Durch Vergleich mit dem handelsüblichen Festphasenmaterial SM stellen wir fest, dass sie ebenfalls als Festphasenmaterialien eingesetzt werden können. Die Partikelgrößen des A-CP und der N-CP sind eng verteilt und können mit denen eines handelsüblichen Festphasenmaterials (SM) verglichen und ebenfalls als Festphasenmaterialien in adsorptiven Reinigungsverfahren eingesetzt werden.

### 3.2.2 Porenstruktur

Im folgenden Abschnitt wird die Porenstruktur, wie z.B. Porengröße ( $w_p$ ), Porengrößenverteilung, Porenvolumen ( $V_p$ ) und spezifische Oberfläche ( $S$ ) sowie die Änderung der Porenstruktur der AP nach mehrjähriger Lagerung charakterisiert. Im Vergleich zu der großen Anzahl hergestellter Proben von  $AP_{lat}$  (Abschnitt 3.1.1),  $AP_{Theta}$  (Abschnitt 3.1.1.2),  $AP_{p-Cl}$  (Abschnitt 3.1.2.3),  $AP_{Tetra}$  (Abschnitt 3.1.2.1) und A-CP und N-CP (Abschnitt 3.1.3) wurde die Porenstruktur nur an einer kleinen Auswahl an AP kurz nach der Herstellung und nach einer Lagerung von 5 Jahren untersucht (Abschnitt 6.4, Anhang 4). Die Charakterisierung der ausgewählten AP erfolgte mit Hilfe der  $N_2$ -Adsorption (Abschnitt 2.3.2).

#### • Spezifische Oberfläche und Porenvolumen der AP

In Abb. 3.4.1 sind die spezifischen Oberflächen und das Porenvolumen  $V_p$  der latent porösen  $AP_{lat}$ , der chlorhaltigen  $AP_{p-Cl}$  und der unter Thetabedingungen hergestellten  $AP_{Theta}$  direkt nach der Herstellung und nach mehrjähriger Lagerung im Vergleich zu latent porösen  $AP_{com}$  dargestellt.



**Abb.3.4.1:** Spezifische Oberflächen  $S$  und Porenvolumen  $V_p$  der  $AP_{lat}$ ,  $AP_{Theta}$  und  $AP_{p-Cl}$  im Vergleich zu  $AP_{com}$  (Lewatit EP60 und EP61 und Amberlite XAD-4 (siehe Abschnitt 1, Tab. 1.1))  
volle Symbole: direkt nach der Herstellung und offene Symbole: nach fünfjähriger Lagerung

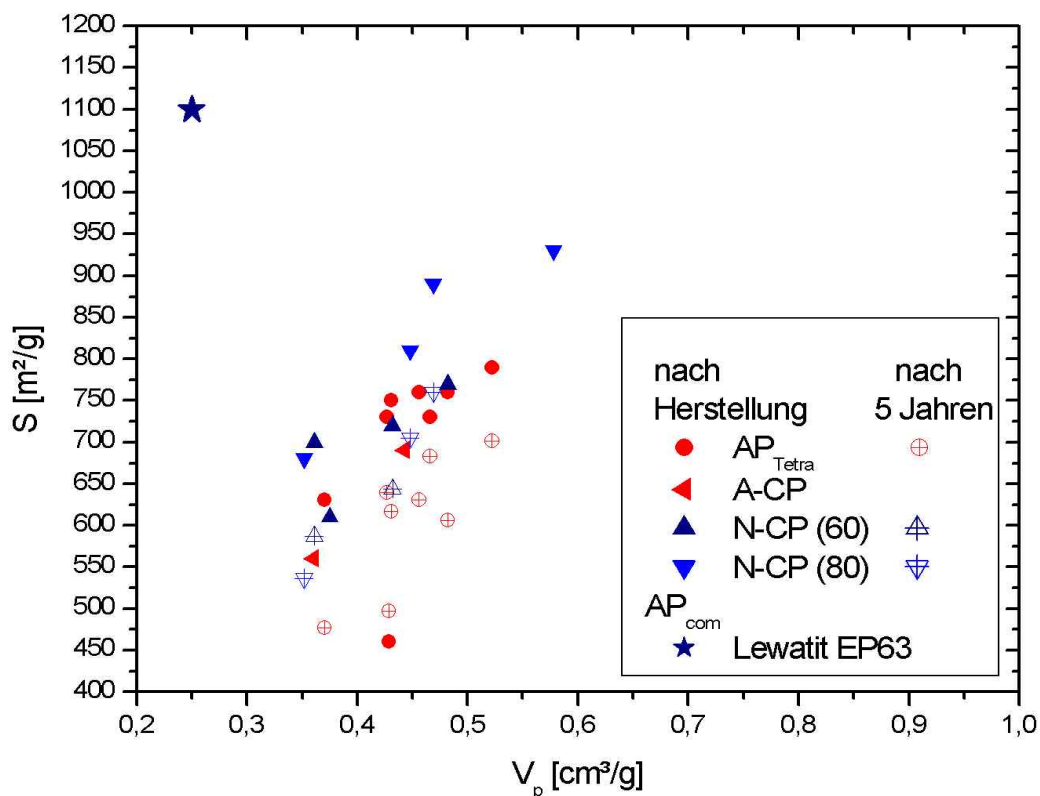


AP<sub>lat</sub> haben eine hohe spezifische Oberfläche, die sich in dem untersuchten Zeitraum um 4% bis 13% verringert. Die Wahl geeigneter Porogene bei der Herstellung der AP<sub>lat</sub> hat einen Einfluss auf die Größe der spezifischen Oberfläche und auf die Stabilität des Porensystems der AP<sub>lat</sub>. Wird Toluol als Poren eingesetzt, zeigen die AP<sub>lat</sub> ein stabiles Porensystem, das sich während der fünfjährigen Lagerung der AP nicht verändert. Anscheinend bewirkt der hohe Anteil an Mikroporen in diesen AP<sub>lat</sub> eine Stabilisierung und damit ein Schutz vor dem Zerfall des Porensystems bei längerer Lagerung.

AP<sub>theta</sub> haben im Vergleich zu den AP<sub>lat</sub> ein geringer vernetztes Polymergerüst. Je geringer die Vernetzung des Polymergerüsts ist, desto stärker unterliegen diese AP einem Alterungsprozess, bei dem die spezifische Oberfläche um 35 bis 43% reduziert wird. Die AP<sub>theta</sub> haben untereinander vergleichbare spezifische Oberflächen und  $V_p$ . Das deutet darauf hin, dass die AP<sub>theta</sub> unter annähernd gleichbleibenden Synthesebedingungen hergestellt wurden. Unter Thetabedingungen ist es demnach möglich, AP mit wohldefinierten Porenvolumen  $V_p$  herzustellen.

AP<sub>p-Cl</sub> haben mit steigenden  $x_{p-Cl}$  ein geringer vernetztes Polymergerüst, damit eine kleinere spezifische Oberfläche und kleineres  $V_p$ . Bei den AP<sub>p-Cl</sub> wirkt sich ein kleiner Anteil an p-Chlorstyren ( $x_{p-Cl} < 20\text{mol}\%$ ) positiv auf die Stabilität der Porenstruktur aus. Die spezifische Oberfläche dieser AP<sub>p-Cl</sub> verringert sich während der fünfjährigen Lagerung nur um 5%, während sie sich bei AP<sub>p-Cl</sub> mit höheren  $x_{p-Cl}$  bis um 18% verringert. Die Erhöhung der Initiatorkonzentration  $c_{AIBN}$  bei der Herstellung der AP<sub>p-Cl</sub> bewirkt eine Erhöhung des  $V_p$  um 16%. AIBN wird in der Technik auch als Poren verwendet, da bei dem Zerfall von AIBN Stickstoff entsteht, der zur Bildung zusätzlicher Poren in der polymeren Matrix führen kann. Da hier nur zwei Proben untersucht wurden, kann dieses Ergebnis nur als Hinweis auf eine mögliche Änderung von  $V_p$  durch Variation der Zusammensetzung der Monomermischung dienen.

In Abb. 3.4.2 sind die spezifischen Oberflächen und das Porenvolumen  $V_p$  der latent porösen chlorhaltigen AP<sub>Tetra</sub> und A-CP und der nachvernetzten chlorhaltigen N-CP kurz nach der Herstellung und nach mehrjähriger Lagerung im Vergleich zu hochporösen nachvernetzten AP<sub>com</sub> aufgetragen.



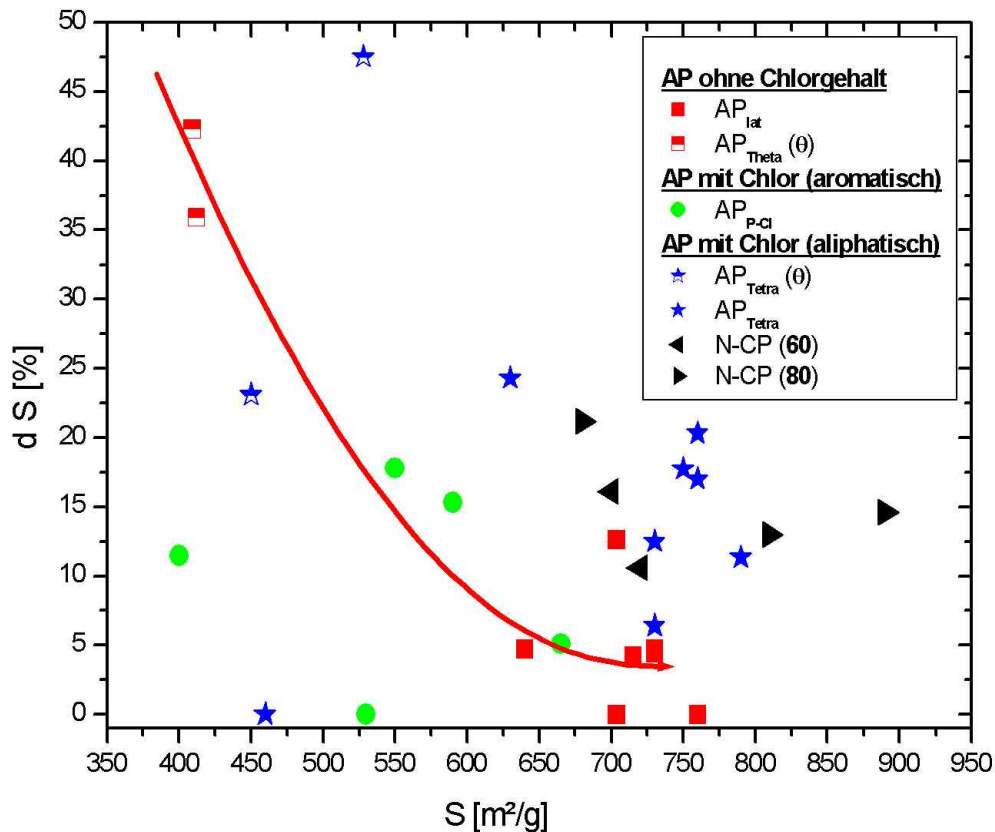
**Abb.3.4.2:** Spezifische Oberflächen  $S$  und Porenvolumen  $V_p$  der  $AP_{Tetra}$ , A-CP und N-CP im Vergleich zu  $AP_{com}$  (Lewatit EP63 (siehe Abschnitt 1, Tab. 1.1))

volle Symbole: direkt nach der Herstellung und offene Symbole: nach fünfjähriger Lagerung

Die spezifischen Oberflächen der  $AP_{Tetra}$  und A-CP, die in Gegenwart von reinem Tetrachlormethan als Porogen hergestellt wurden, verringerten sich im Laufe der Zeit um 6% bis 25%. Der Einsatz von Porogenmischungen mit einem kleinen Anteil an Tetrachlormethan führt zu spezifischen Oberflächen, die sich durch Alterung um bis zu 48% verringern.

Obwohl die N-CP eine hohe spezifische Oberfläche wie die  $AP_{lat}$  haben, verringerte sich die spezifische Oberfläche der N-CP im Laufe der Zeit nur um 10% bis 22%.

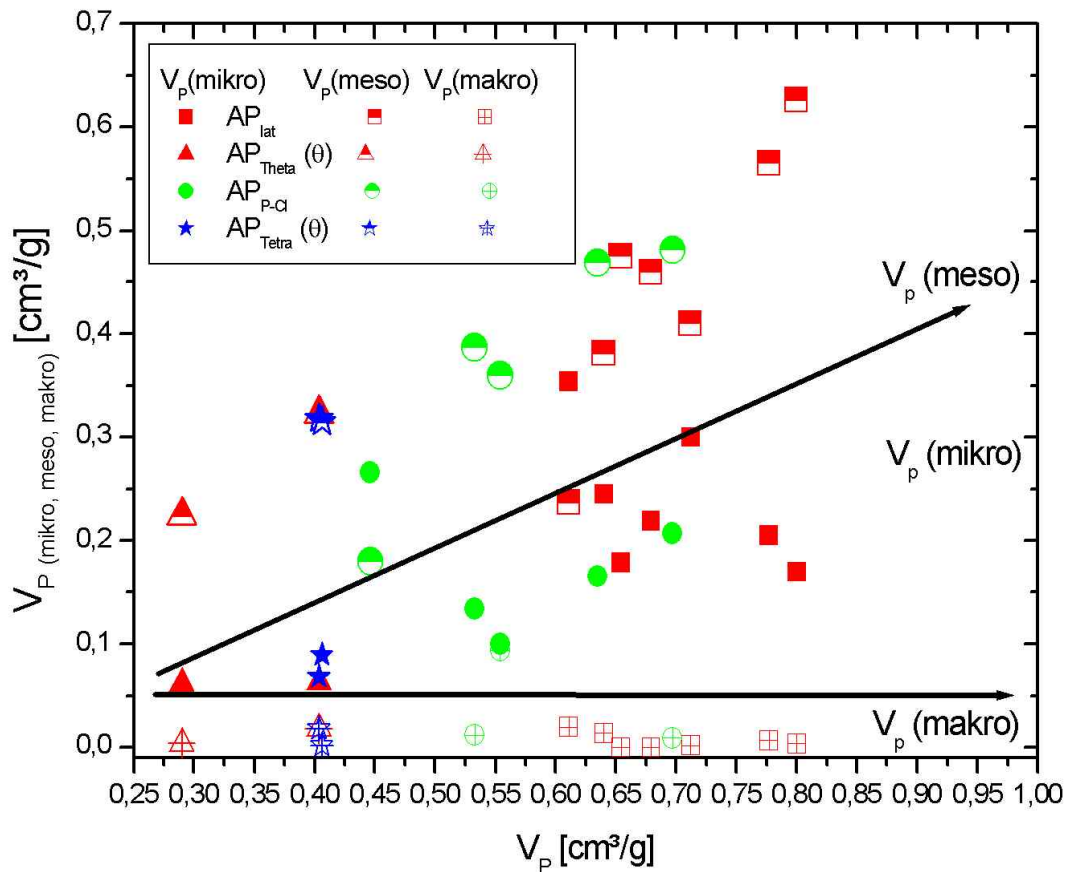
Ein hoher Vernetzungsgrad und eine polymere Matrix ohne aliphatisch gebundenes Chlor im AP bewirken eine Stabilisierung und damit ein Schutz vor dem Zerfall des Porensystems bei längerer Lagerung (Abb.3.4.3).



**Abb.3.4.3:** Änderung der spezifischen Oberfläche dS durch Alterung in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche und dem Chlorgehalt der AP

AP<sub>Tetra</sub> und N-CP haben direkt nach der Herstellung eine große spezifische Oberfläche, zeigen aber im Vergleich zu den AP<sub>lat</sub> durch den hohen Anteil an aliphatisch gebundenen Chlor in der polymeren Matrix aber eine geringere Beständigkeit der Porenstruktur bei mehrjähriger Lagerung. Diese Tendenz wird auch bei dem Vergleich der unter Theta-Bedingungen hergestellten AP<sub>Theta</sub> und der chlorhaltigen AP<sub>Tetra</sub> (θ) deutlich. Die spezifische Oberfläche der AP<sub>Theta</sub> verringert sich um 35 bis 43%, während sie sich bei den stärker vernetzten, chlorhaltigen AP<sub>Tetra</sub> (θ) um bis zu 48% verringert. Aromatisch gebundenes Chlor in der polymeren Matrix hat anscheinend keinen Einfluss auf die Alterung der Porenstruktur der AP<sub>P-Cl</sub>. Die spezifische Oberfläche der AP<sub>P-Cl</sub> verringert sich, vergleichbar mit den AP<sub>lat</sub>, um 5% bis 18%.

Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche der AP ist besonders für den Einsatz in der Abwasserreinigung von Bedeutung, da eine hohe spezifische Oberfläche eine Erhöhung der Adsorptionskapazität bedeutet. Von Bedeutung ist aber auch, dass dabei die Poren nicht zu klein werden, da hierdurch ihre Zugänglichkeit für das Adsorptiv beeinträchtigt wird. Von Vorteil für Adsorptionsprozesse ist, dass die AP einen Anteil an Makroporen haben, die als Transportporen für das Adsorptiv dienen. In den Abbildungen 3.4.4 und 3.4.5 sind die Volumina der Mikro-, Meso- und Makroporen ( $V_p$  (mikro, meso und makro)) der AP dargestellt.



**Abb.3.4.4:**  $V_p$ (mikro, meso und makro) der latent porösen  $AP_{lat}$ , unter Thetabedingungen hergestellten  $AP_{Theta}$  und  $AP_{Tetra}(\theta)$  und  $AP_{p-Cl}$

Die latent porösen AP haben hohe  $V_p$ , die sich aus einem großen Anteil an  $V_p$ (meso) und einem geringeren Anteil an  $V_p$ (mikro) zusammensetzen (Abb. 3.4.4). Der Anteil an  $V_p$ (makro) und damit an Transportporen ist sehr gering. Bei der Herstellung der  $AP_{lat}$  kann durch Variation der Polymerisationsbedingungen, wie z.B. Wahl der Porogene und Konzentration des Initiators  $c_{AIBN}$ , Einfluss auf  $V_p$ (mikro, meso und makro) genommen werden:

- Wird Butylacetat als Porogen bei der Herstellung der  $AP_{lat}$  eingesetzt, führt es zur Bildung eines Porensystems, das etwa zu 1/3 aus Mikroporen  $V_p$ (mikro) und etwa 2/3 aus Mesoporen  $V_p$ (meso) besteht.
- Der Einsatz von Toluol führt zur Erhöhung von  $V_p$ (mikro) bei Reduzierung von  $V_p$ (meso) und geringer Ausbildung von  $V_p$ (makro).
- Bei Erhöhung von  $c_{AIBN}$  von 0,091 mol/l auf 0,545 mol/l wird  $V_p$  hauptsächlich durch Erhöhung von  $V_p$ (meso) vergrößert.

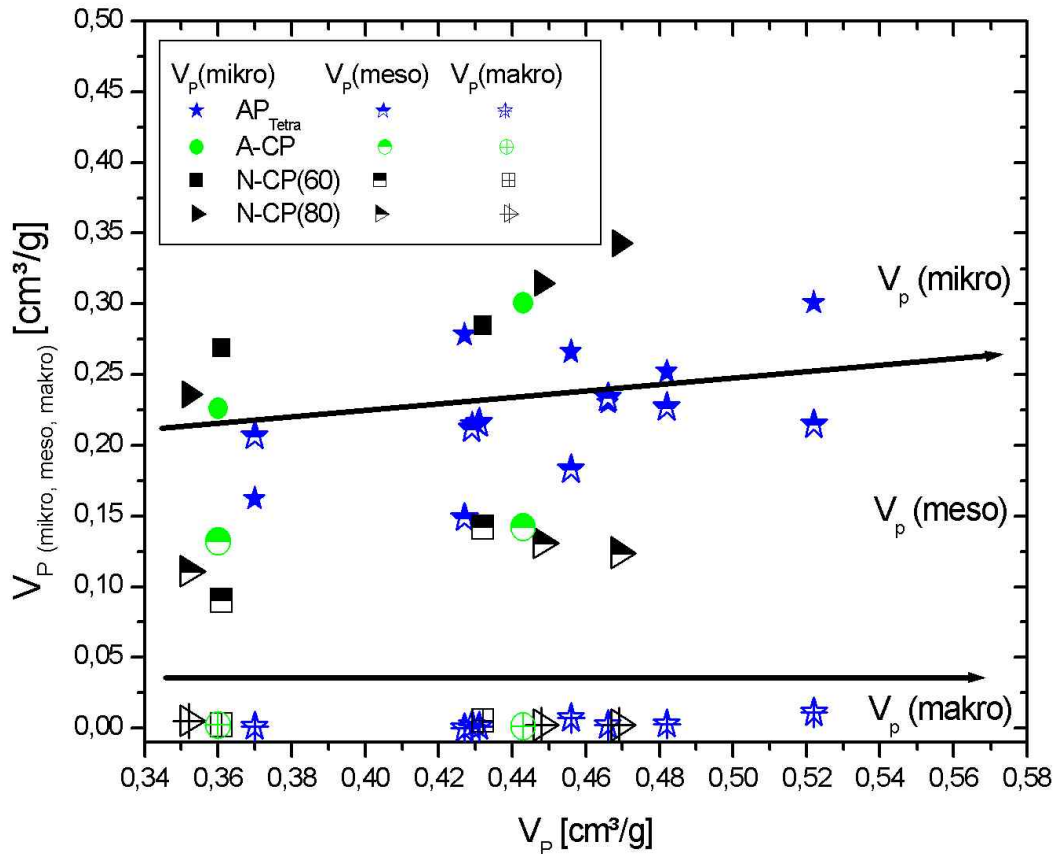
Unter Thetabedingungen hergestellte AP ( $AP_{Theta}$  und chlorhaltige  $AP_{Tetra}(\theta)$ ) haben von den untersuchten AP die kleinsten  $V_p$ . Das Porensystem der  $AP_{Theta}$  besteht zu 1/4 aus Mikroporen und 3/4 aus Mesoporen. Der Anteil an Makroporen ist wie bei den  $AP_{lat}$  gering.

In den  $AP_{p-Cl}$  führt die Erhöhung von  $x_{p-Cl}$  in der polymeren Matrix und  $c_{AIBN}$  im Polymerisationsansatz zur Reduzierung von  $V_p$  durch Erhöhung von  $V_p$ (mikro) und Verringerung von  $V_p$ (meso).

Der Anteil an  $V_p(\text{mikro})$  und  $V_p(\text{meso})$  in den latent porösen AP nimmt mit dem Gesamtporenvolumen  $V_p$  linear zu und steigt in der Reihenfolge der latent porösen AP an:

$$AP_{\text{Theta}} < AP_{\text{Tetra}} (\theta) < AP_{\text{p-Cl}} < AP_{\text{lat}}$$

Im Vergleich zu den latent porösen AP haben die hochporösen chlorhaltigen  $AP_{\text{Tetra}}$  und nachvernetzten N-CP ein deutlich kleineres  $V_p$ , das sich im Gegensatz zu den  $AP_{\text{lat}}$  jedoch aus einem höheren Anteil an  $V_p(\text{mikro})$  und einem kleineren Anteil an  $V_p(\text{meso})$  zusammensetzt (Abb. 3.4.5).



**Abb. 3.4.5:**  $V_p(\text{mikro}, \text{meso} \text{ und } \text{makro})$  der hochporösen chlorhaltigen  $AP_{\text{Tetra}}$  und nachvernetzten chlorhaltigen N-CP

Die Größe von  $V_p(\text{makro})$  bzw. der Anteil an Makroporen, die bei Adsorptionsprozessen als Transportporen für das Adsorptiv dienen, ist bei den  $AP_{\text{Tetra}}$  und N-CP wie bei den latent porösen  $AP_{\text{lat}}$  gering. In den  $AP_{\text{Tetra}}$  kann durch Variation der Polymerisationsparameter auf die Größe von  $V_p(\text{mikro}, \text{meso} \text{ und } \text{makro})$  Einfluss genommen werden:

- Die Steigerung von  $x_{\text{DVB}}$  und  $x_{\text{Tetra}}$  im Polymerisationsansatz führt zur Erhöhung des  $V_p$  in den  $AP_{\text{Tetra}}$  durch Vergrößerung von  $V_p(\text{mikro} \text{ und } \text{meso})$ .
- Wird im Polymerisationsansatz der Wasseranteil  $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$  von 82Vol% auf 54Vol% reduziert, können dadurch nicht nur kleinere Partikelgrößen entstehen;  $V_p$  der  $AP_{\text{Tetra}}$  wird größer, da der Anteil an  $V_p(\text{meso})$  bei Reduzierung von  $V_p(\text{mikro})$  zunimmt.

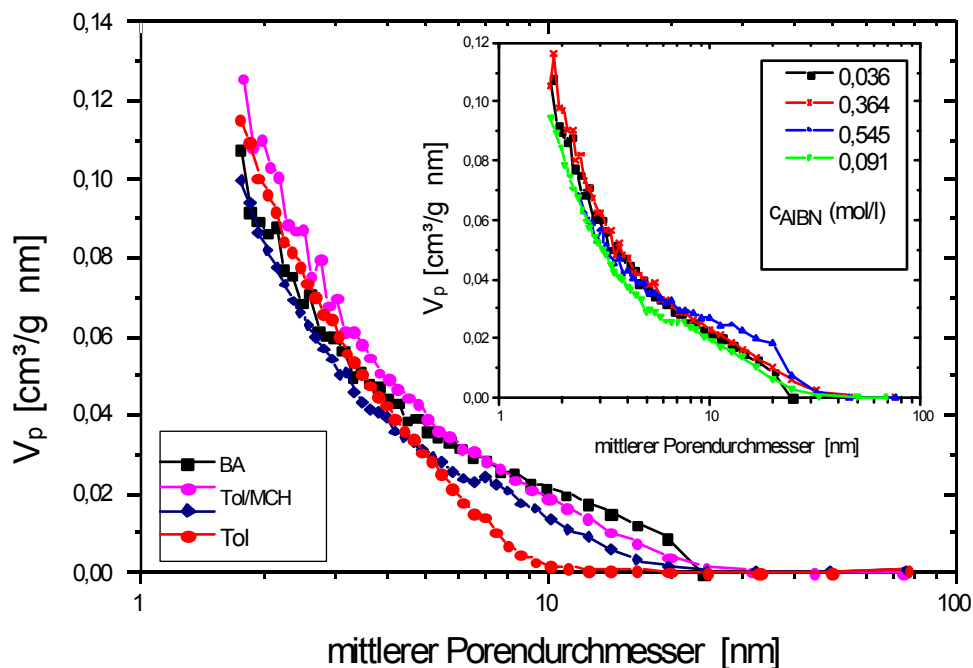
In den N-CP wird eine Steigerung der spezifischen Oberfläche besonders durch Erhöhung des  $V_p(\text{mikro})$  bei Reduzierung von  $V_p(\text{meso})$  erreicht. Der Anteil an  $V_p(\text{mikro})$  im N-CP wird in der Reihenfolge der eingesetzten Chloralkylierungsmittel erhöht:

Tetrachlormethan → 1,2-Dichlorethan → Dichlormethan → 1,2-Dichlorethan/Dichlormethan

Die Verwendung von Tetrachlormethan verursacht in den N-CP eine Auflockerung der Porenstruktur, da  $V_p(\text{mikro})$  und  $V_p(\text{meso})$  bis um 13% reduziert werden.

### • Porengröße und Porengrößenverteilung in den AP

Aus den Adsorptions- und Desorptionsästen der Adsorptionsisothermen wurde die Porengrößenverteilung ermittelt. In Abbildung 3.4.6 sind die Porengrößenverteilungen in den latent porösen  $AP_{\text{lat}}$  dargestellt, die Abbildungen zur Porengrößenverteilung in den unter Thetabedingungen hergestellten  $AP_{\text{Theta}}$  und der chlorhaltigen  $AP_{\text{p-Cl}}$ ,  $AP_{\text{Tetra}}$  und N-CP sind im Abschnitt 6.4.2 (Anhang 4) zusammengestellt.

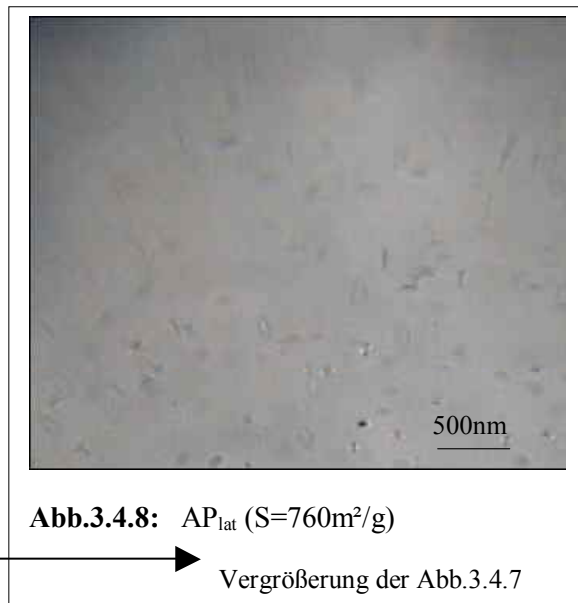
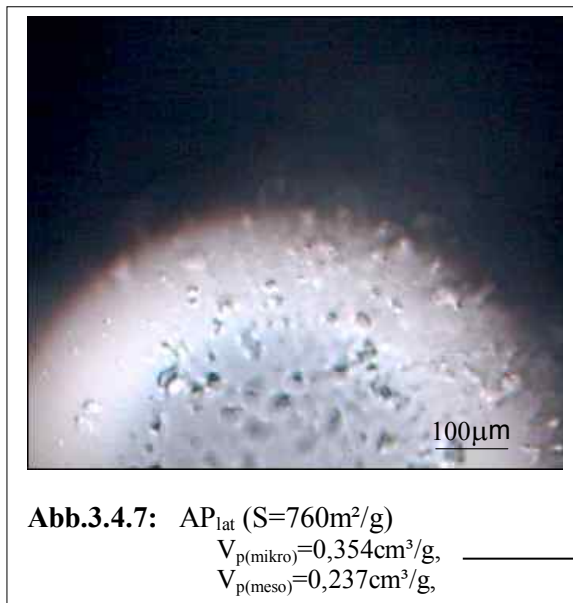


**Abb. 3.4.6:** Porengrößenverteilung in den latent porösen  $AP_{\text{lat}}$

Insert: Einfluss von  $c_{\text{AIBN}}$  im Polymerisationsansatz auf Porengrößenverteilung

Die  $AP_{\text{lat}}$  zeigen eine breite Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich, auf die durch Variation der Porogene bei der Herstellung der AP Einfluss genommen werden kann. Von den eingesetzten Porogenen führt der Einsatz von Toluol zu  $AP_{\text{lat}}$ , deren Porensystem aus einem höheren Anteil an kleinen Mesoporen im Bereich von 2 bis 10 nm besteht. In den Abbildungen 3.4.7 und 3.4.8 sind die Makroporen des  $AP_{\text{lat}}$  dargestellt. Durch die Variation von  $c_{\text{AIBN}}$  im Polymerisationsansatz kann vor

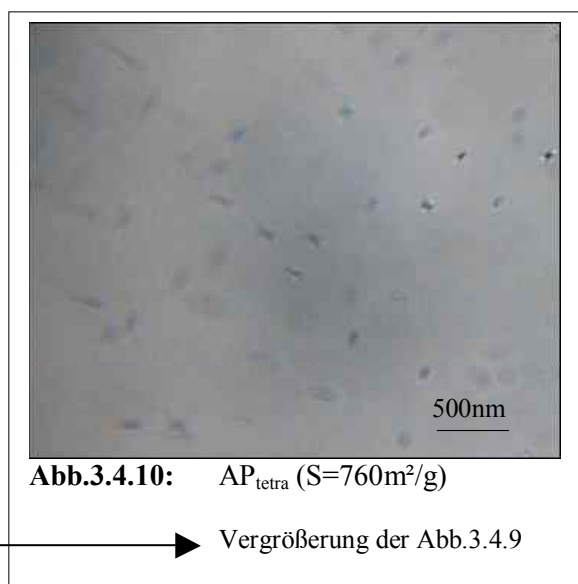
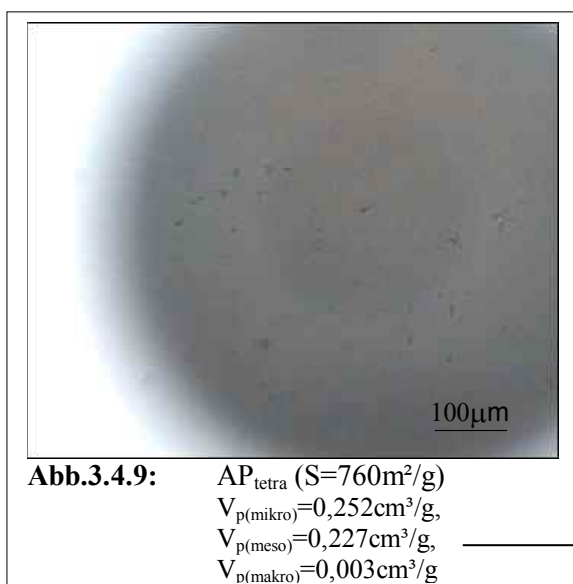
allem auf den Anteil an großen Mesoporen im Bereich von 10nm bis 30nm Einfluss genommen werden.



Die  $AP_{theta}$  haben untereinander vergleichbare  $V_p$  und zeigen eine breite Porengrößenverteilung, die sich bis in den Makroporenbereich ( $>50nm$ ) hinzieht.  $AP_{p-Cl}$  zeigen mit steigendem  $x_{p-Cl}$  eine Reduzierung der Porengrößenverteilung im Meso- und Mikroporenbereich.

$AP_{Tetra}$  haben eine breite Porengrößenverteilung im Mesoporenbereich, auf die durch Variation der Polymerisationsbedingungen Einfluss genommen werden kann. In den Abbildungen 3.4.9 und 3.4.10 sind die Makroporen des  $AP_{Tetra}$  dargestellt.

- Die Erhöhung von  $c_{AIBN}$  im Polymerisationsansatz bewirkt eine verstärkte Ausbildung von Mesoporen im Bereich von 7nm bis 10nm.
- Wird Tetrachlormethan als reines Porogen eingesetzt, erhält man Porengrößen mit einem hohen Anteil an Mesoporen im Bereich von 2nm bis 6nm, der Einsatz von Porogenmischungen mit Tetrachlormethan führt zur Ausdehnung der Porengrößenverteilung bis 20nm.

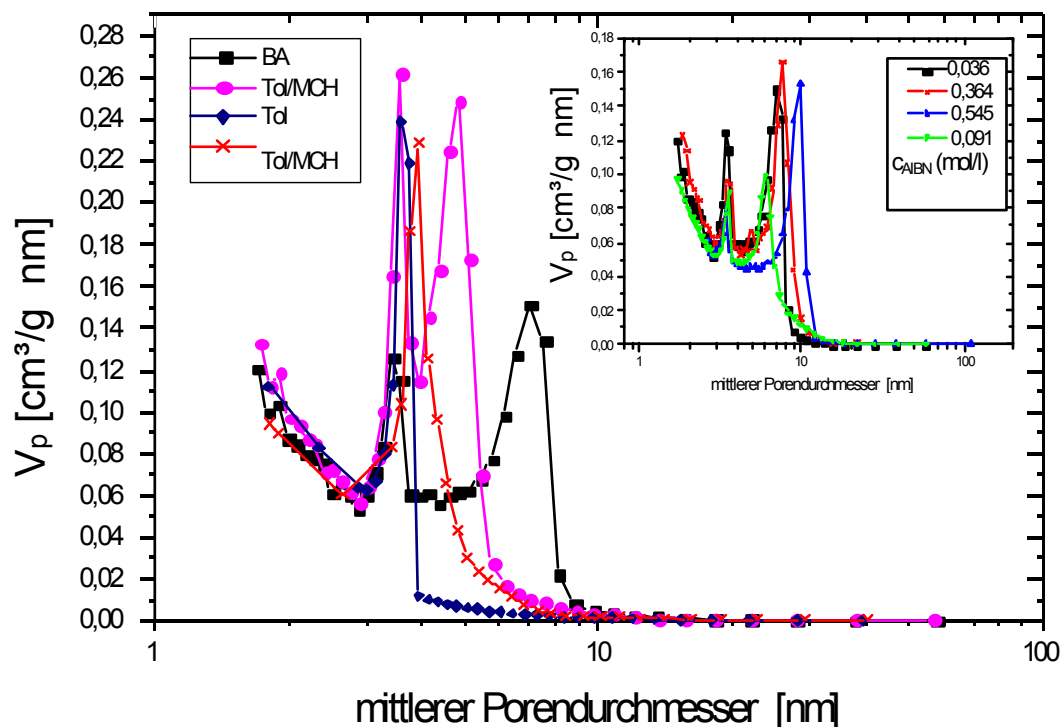


Die N-CP zeigen eine breite Porengrößenverteilung im kleinen Mesoporenbereich von 2nm bis 10nm in Abhängigkeit von dem Anteil an Divinylbenzen ( $x_{\text{DVB}}$ ) in der polymeren Matrix und dem verwendeten Chlormethylierungsmittel:

- N-CP ( $x_{\text{DVB}}=80,7\text{mol}\%$ )  
Tetrachlormethan  $\rightarrow$  Dichlormethan  $\rightarrow$  1,2-Dichlorethan/Dichlormethan.
- N-CP ( $x_{\text{DVB}}=61,1\text{mol}\%$ )  
Dichlorethan/Dichlormethan  $\rightarrow$  Tetrachlormethan  $\rightarrow$  Dichlorethan  $\rightarrow$  Dichlormethan.

Die N-CP, die mit Tetrachlormethan nachvernetzt wurden, zeigen einen höheren Anteil an größeren Mesoporen im Bereich von 10nm bis 50nm.

Die AP haben flaschenförmige Poren. Die ermittelte Porengrößenverteilungen aus den Desorptionsästen ermöglichen die Einschätzung der Größe der Porenweiten der AP. In Abbildung 3.4.11 sind die Größen der Porenweiten in den latent porösen  $\text{AP}_{\text{lat}}$  dargestellt, die Abbildungen zu den Porenweiten in den  $\text{AP}_{\text{Theta}}$  und der chlorhaltigen  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP sind im Abschnitt 6.4.2 (Anhang 4) zusammengestellt.



**Abb.3.4.11:** Größe der Porenweiten in den latent porösen  $\text{AP}_{\text{lat}}$

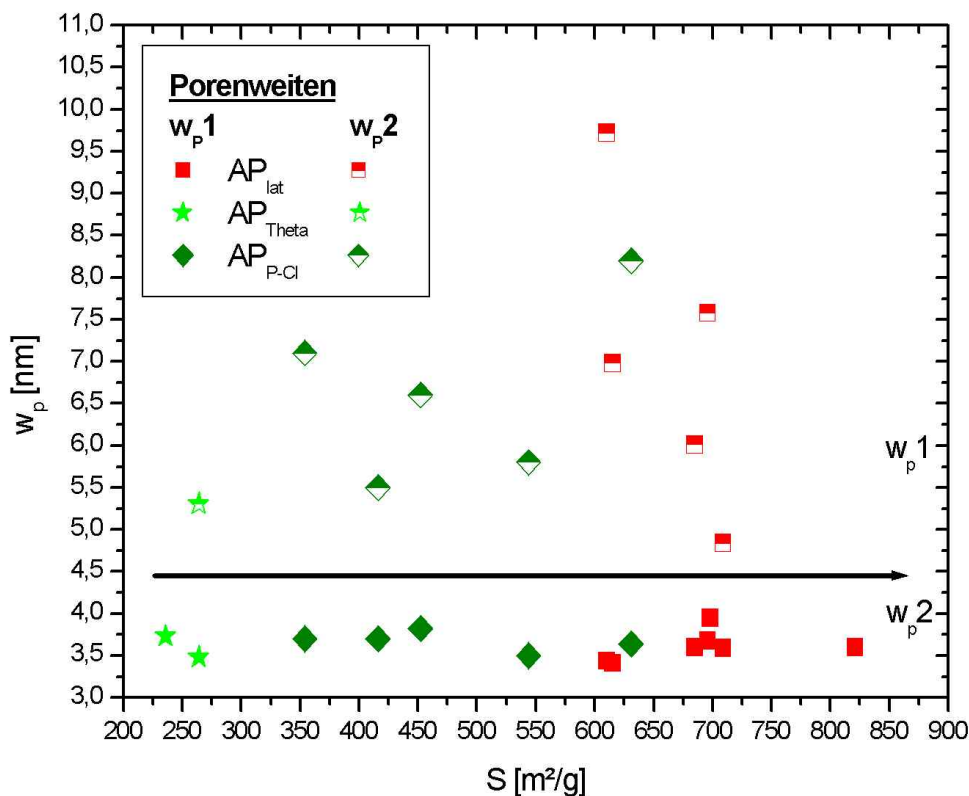
Insert: Einfluss von  $c_{\text{AIBN}}$  im Polymerisationsansatz auf die Porenweiten

In den  $\text{AP}_{\text{lat}}$  kann die Größe der Porenweiten durch Variation der Porogene und der Initiatorkonzentration  $c_{\text{AIBN}}$  beeinflusst werden.



- Der Einsatz von Toluol oder Toluol/Methylcyclohexan (Tol/MCH) als Porogenmischung hat zur Folge, dass die Poren im  $AP_{lat}$  durch Porenweiten  $<4\text{nm}$  charakterisiert werden.
- Werden  $AP_{lat}$  in Gegenwart von Butylacetat (BA) als Porogen hergestellt, ist das Porensystem durch Porenweiten  $<4\text{nm}$  und  $6-10\text{nm}$  begrenzt. Der Anteil an Poren im Größenbereich  $6-10\text{nm}$  vergrößert sich durch die Erhöhung von  $c_{AIBN}$  im Polymerisationsansatz bei der Herstellung der  $AP_{lat}$ .

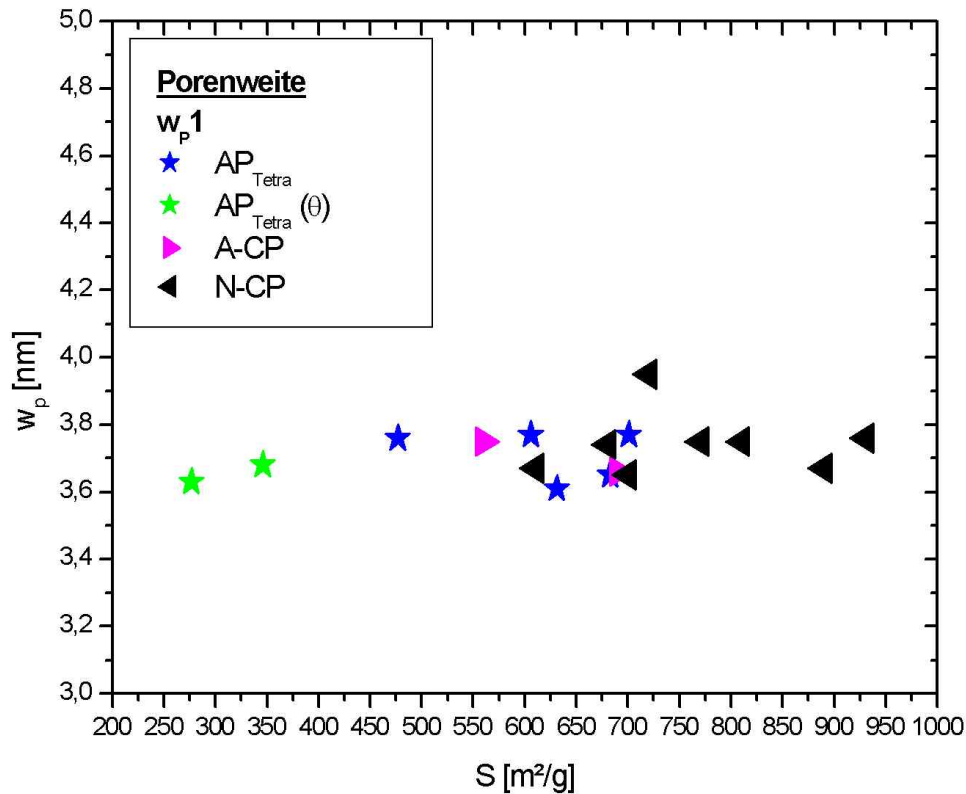
In der Abbildung 3.4.12 sind die Größen der Porenweiten in den latent porösen  $AP_{lat}$ , unter Thetabedingungen hergestellten  $AP_{Theta}$  und  $AP_{Tetra}(\theta)$  und  $AP_{p-Cl}$  zusammengestellt.



**Abb.3.4.12:** Porenweite  $w_p$  in den latent porösen  $AP_{lat}$ , unter Thetabedingungen hergestellten  $AP_{Theta}$  und  $AP_{Tetra}(\theta)$  und  $AP_{p-Cl}$  als Funktion der spezifischen Oberfläche

Die  $AP_{theta}$  zeigen ein oder zwei Maxima in der Größe der Porenweiten im Bereich von  $<4\text{nm}$  und  $5-6\text{nm}$ . In den  $AP_{p-Cl}$  erhöht sich mit dem Anteil an p-Chlorstyren in der polymeren Matrix ( $x_{p-Cl}$ ) das Maximum der Porenweiten  $<4\text{nm}$ . Gleichzeitig verschiebt sich das zweite Maximum im Bereich der Porenweiten von  $6-7\text{nm}$  in Richtung kleinerer Werte von  $4-6\text{nm}$ . Es deutet sich an, dass die Größe der Porenweiten in dem Polymergerüst durch die Erhöhung von  $x_{p-Cl}$  kleiner werden.

In Abbildung 3.4.13 sind die Größen der Porenweiten in den latent porösen chlorhaltigen  $AP_{Tetra}$  und A-CP und der nachvernetzten chlorhaltigen N-CP aufgetragen.



**Abb.3.4.13:** Porenweite  $w_p$  hochporöser chlorhaltiger  $AP_{Tetra}$  und A-CP, nachvernetzter chlorhaltigen N-CP und unter Thetabedingungen hergestellter chlorhaltiger  $AP_{tetra}(\theta)$  als Funktion der spezifischen Oberfläche

Das Porensystem der  $AP_{tetra}(\theta)$ ,  $AP_{Tetra}$ , A-CP und N-CP hat im Mesoporenbereich Porenweiten  $<4nm$  und einem hohen Anteil an Poren im Mikrobereich. Der zweite Bereich der Porenweiten von 6-7nm, der charakteristisch für latent poröse  $AP_{lat}$  ist, wurde bei diesen AP nicht beobachtet.

### 3.2.2.1 Zusammenfassung

Die Porenstruktur der Adsorberpolymere wurde durch Bestimmung der Porengröße ( $w_p$ ) und Porengrößenverteilung, des Porenvolumens ( $V_p$ ) und der spezifischen Oberfläche ( $S$ ) direkt nach der Herstellung, sowie nach mehrjähriger Lagerung durch  $N_2$ -Adsorption charakterisiert. Bei der Herstellung der AP kann durch Variation der Polymerisationsbedingungen Einfluss auf die spezifische Oberfläche und auf  $V_p$ (mikro, meso und makro) bzw. die Porengrößenverteilung genommen werden. Der Anteil an  $V_p$ (mikro) und  $V_p$ (meso) nimmt in den latent porösen AP mit den  $V_p$  linear zu. Der Anteil an Makroporen und damit an Transportporen ist in den hochporösen AP sehr gering.

Die Wahl geeigneter Porogene bei der Herstellung der  $AP_{lat}$  hat einen großen Einfluss auf die Größe der spezifischen Oberfläche und auf die Stabilität des Porensystems. Die hohe spezifische Oberfläche verringert sich in Abhängigkeit von der Porenstruktur in dem untersuchten Zeitraum um bis 13%.  $AP_{lat}$  haben kleine Mesoporen im Bereich bis 10nm, deren Porenweiten  $<4nm$  und in Abhängigkeit von dem Porogenen, zusätzlich im Bereich von 6-10nm liegen. Durch Variation der Porogene und der Initiatorkonzentration  $c_{AIBN}$  im Polymerisationsansatz können  $AP_{lat}$  mit breiten Poren und größeren Porenweiten hergestellt werden.

Unter Thetabedingungen hergestellte  $AP_{theta}$  haben im Vergleich zu den  $AP_{lat}$  ein geringer vernetztes Polymergerüst mit einer breiten Porengrößenverteilung bis in den Bereich der großen Mesoporen ( $<30nm$ ). Durch die geringere Vernetzung wird die spezifische Oberfläche im Laufe der Zeit um 35 bis 43% reduziert. Die Porenvolumina der  $AP_{theta}$  sind untereinander vergleichbar, was ein Hinweis dafür ist, dass bei der Herstellung der  $AP_{theta}$  ähnliche Synthesebedingungen herrschen.

$AP_{p-Cl}$  haben mit steigendem Anteil an p-Chlorstyren ( $x_{p-Cl}$ ) ein geringer vernetztes Polymergerüst im Vergleich zu den  $AP_{lat}$  und damit eine kleinere spezifische Oberfläche, die sich nach fünfjähriger Lagerung um 5-18% verringert.

$AP_{Tetra}$  und A-CP haben nach der Herstellung eine große spezifische Oberfläche, zeigen aber im Vergleich zu den  $AP_{lat}$  durch den hohen Anteil an aliphatisch gebundenem Chlor in der polymeren Matrix eine geringere Beständigkeit der Porenstruktur bei mehrjähriger Lagerung. Die spezifischen Oberflächen hochvernetzter  $AP_{Tetra}$  und A-CP, die in Gegenwart von reinem Tetrachlormethan als Porogen hergestellt wurden, haben sich im Laufe der Zeit um 6% bis 25% reduziert. Aromatisch gebundenes Chlor in der polymeren Matrix der  $AP_{p-Cl}$  hat anscheinend keinen Einfluss auf die Alterung der Porenstruktur. Im Vergleich zu den latent porösen  $AP_{lat}$  haben die hochporösen chlorhaltigen  $AP_{Tetra}$  und nachvernetzten N-CP ein deutlich kleineres  $V_p$ , das sich im Gegensatz zu den  $AP_{lat}$  jedoch aus einem höheren Anteil an  $V_p$ (mikro) und einem kleineren Anteil an  $V_p$ (meso) zusammensetzt. Wird Tetrachlormethan als reines Porogen eingesetzt, erhält man Porengrößen mit einem hohen Anteil an Mesoporen im Bereich von 2nm bis 6nm, der Einsatz von Porogenmischungen mit Tetrachlormethan führt zur Ausdehnung der Porengrößenverteilung bis 20nm. Der Anteil an  $V_p$ (mikro) und  $V_p$ (meso) kann durch Variation der Polymerisationsparameter, wie z.B.  $x_{DVB}$ ,  $x_{Tetra}$ ,

$c_{\text{AIBN}}$  und des Wasseranteils  $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$  beeinflusst werden und somit die Porenstruktur der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und A-CP entsprechend der Größe des Adsorptivs angepasst werden.

Die N-CP haben eine hohe spezifische Oberfläche ähnlich wie die  $\text{AP}_{\text{lat}}$ , doch verringert sich die spezifische Oberfläche der N-CP im Laufe der Zeit um 10% bis 22%. In den N-CP wird in Abhängigkeit von dem eingesetzten Chloralkylierungsmittel eine Steigerung der spezifischen Oberfläche besonders durch Erhöhung des  $V_p(\text{mikro})$  bei Reduzierung von  $V_p(\text{meso})$  erreicht. Die N-CP zeigen hauptsächlich eine Porengrößenverteilung im kleinen Mesoporenbereich von 2nm bis 10nm. Das Porensystem der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}(\theta)$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$ , A-CP und N-CP hat Porenweiten im Bereich  $<4\text{nm}$ . Der zweite Bereich der Porenweiten von 6-7nm, der charakteristisch für latent poröse  $\text{AP}_{\text{lat}}$  ist, wurde bei diesen AP nicht beobachtet. Auf Grund der Porengrößenverteilung im Bereich der kleinen Mesoporen sind die N-CP vor allem für die Adsorption von Adsorptiven mit kleiner Molekülgröße geeignet. Die Größe von  $V_p(\text{makro})$  bzw. der Anteil an Makroporen, die bei Adsorptionsprozessen als Transportporen für das Adsorptiv dienen, ist bei den  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP wie bei den latent porösen  $\text{AP}_{\text{lat}}$  gering. Durch Variation der Porogene im entsprechenden Bereich des Löslichkeitsparameters können  $\text{AP}_{\text{lat}}$  mit einem höheren Anteil an großen Mesoporen und auch Makroporen hergestellt werden. Bei der Herstellung der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  kann die Variation durch Verringerung des Anteils an Tetrachlormethan in der Porogenmischung  $x_{\text{Tetra}}$  bzw. durch Erhöhung von  $c_{\text{AIBN}}$  im Polymerisationsansatz erfolgen. Anstelle von Tetrachlormethan können auch chlorhaltige Porogene mit einer größeren Molekülgröße eingesetzt werden.

Die Variationsmöglichkeiten zur Gestaltung des maßgeschneiderten Porensystems für die Adsorption unterschiedlicher Adsorptive sind somit breit gefächert.

### 3.2.3 Thermostabilität

Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) wurden sowohl an latent porösen  $AP_{lat}$ , chlorhaltigen  $AP_{p-Cl}$  mit unterschiedlichen  $x_{p-Clsty}$  und an  $AP_{NPMI}$  mit variablen Anteilen an  $x_{NPMI}$  durchgeführt. Von Interesse war die Untersuchung der Abhängigkeit der Thermostabilität von der Größe der spezifischen Oberfläche und der chemischen Zusammensetzung der AP. Der Erfolg der Reinigung der AP mit verschiedenen Lösungsmitteln kann ebenfalls mit Hilfe der TGA untersucht werden. Das Erkennen der vollständigen Desorption von Verunreinigungen aus dem Polymerisationsprozeß ist besonders wichtig für die Festlegung der Reinigungsbedingungen und damit Grundvoraussetzung für die Vorbereitung der AP zur Untersuchung ihrer Adsorptionseigenschaften. Diese Erkenntnisse sind ebenfalls Voraussetzung für die spätere cyclische Arbeitsweise in der Wasseraufbereitung.

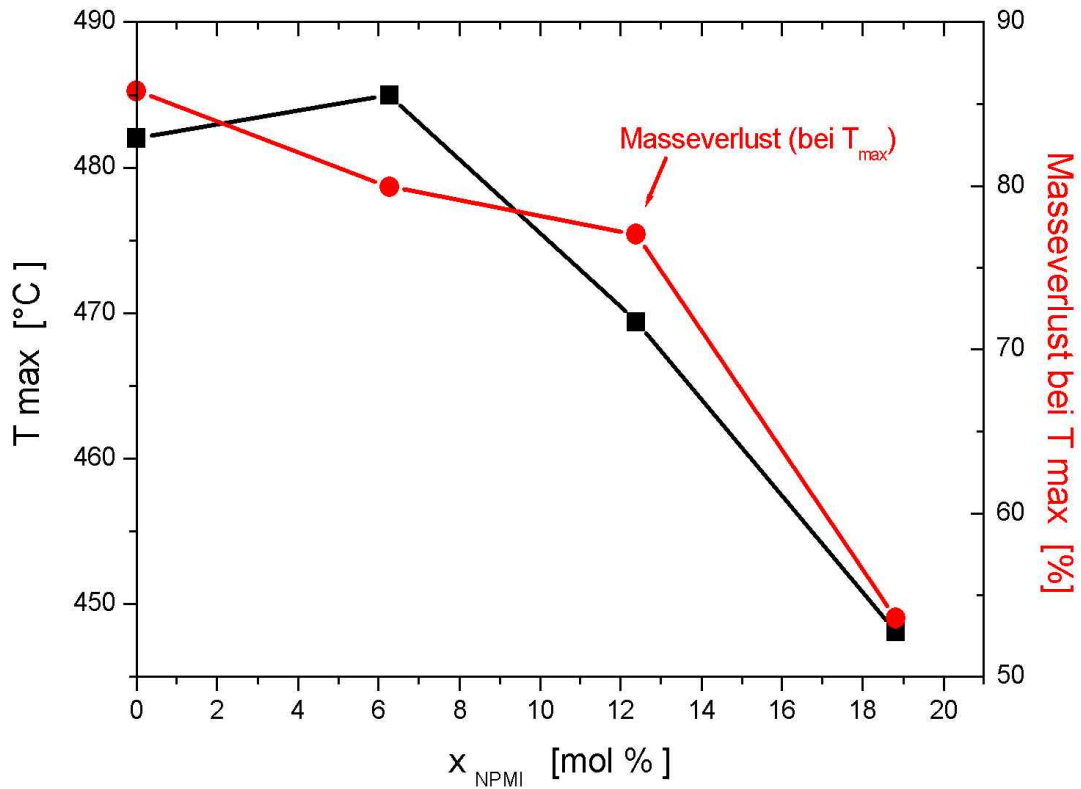
Im Verlauf der thermogravimetrischen Untersuchungen wurde der Masseverlust der AP in folgenden Temperaturbereichen untersucht (Tab. 3.5.1):

- $T_1$  (Abgang von Lösungsmittelrückständen)
- $T_{\text{Beginn}}$  (Beginn der Zersetzung der AP)
- $T_{\text{max}}$  (maximale Zersetzung der AP).

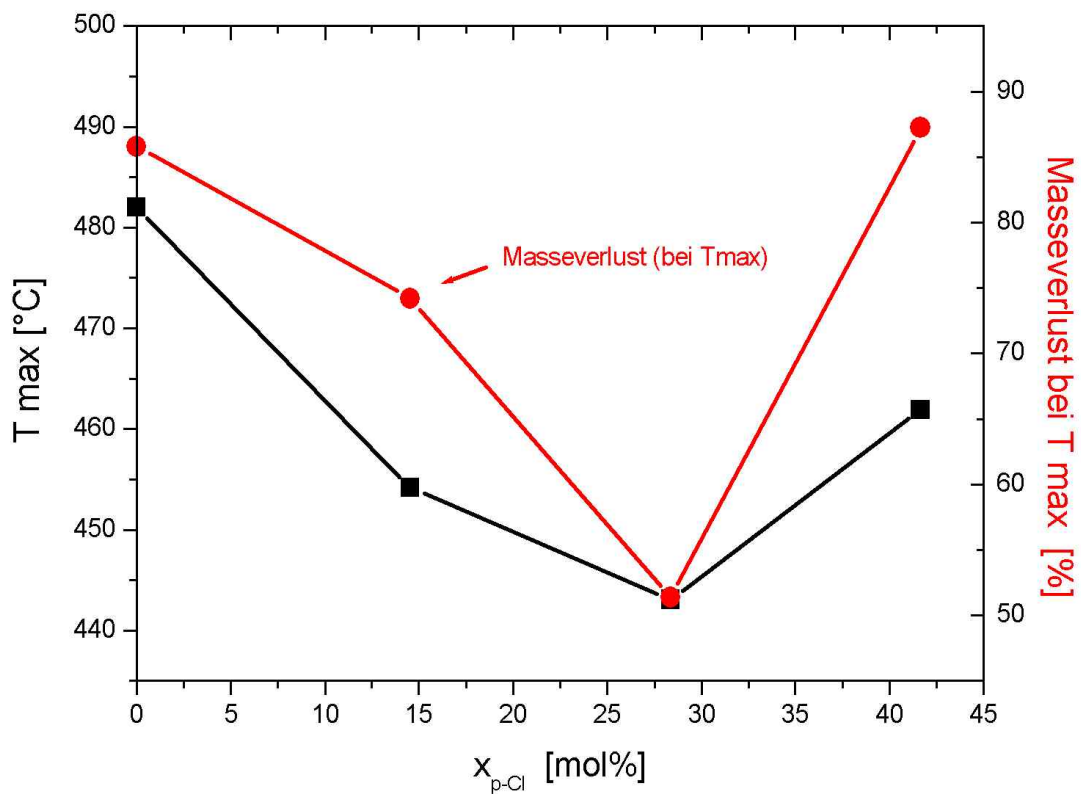
**Tab.3.5.1:** Monomerzusammensetzung, spezifische Oberfläche  $S$ ,  $T_1$ ,  $T_{\text{Beginn}}$ ,  $T_{\text{max}}$  und Masseverlust  $\Delta m$  (%) der AP

AP	Monomerzusammensetzung x (mol%) DVB EVB p-Cl-St NPMI					$c_{AIBN}$ (mol/l)	$S$ (m <sup>2</sup> /g)	$T_1$ (°C)	Masse- verlust $\Delta m$ (%)	$T_{\text{Beginn}}$ (°C)	$T_{\text{max}}$ (°C)	Masse- verlust $\Delta m$ (%)
$AP_{lat}$												
	80,7	19,3	/	/		0,036	704	130	1,0	310	433	85,3
	80,7	19,3	/	/		0,036	760	147	4,2	345	482	85,8
	80,7	19,3	/	/		0,364	730	114	4,1	380	467	80,7
	61,1	38,9	/	/		0,036	457	130	5,9	325	455	43,4
$AP_{Tetra}$					$w_{Cl}$ (%)							
	80,7	19,3	/	/	12,1	0,182	780	100	2,0	365	469	61,4
	80,7	19,3	/	/	7,8	0,073	720	126	3,4	375	466	68,5
	80,7	19,3	/	/	3,4	0,036	420	135	3,3	370	464	61,6
$AP_{p-Cl}$												
	69,7	16,7	13,6	/	4,2	0,073	570	113	3,7	345	454	74,2
	59,0	14,1	26,9	/	7,4	0,073	510	123	6,4	315	443	51,4
	48,5	11,6	39,9	/	10,3	0,073	400	130	3,7	385	462	87,3
	59,0	14,1	26,9	/	7,0	0,182	585	137	3,6	390	473	82,8
$AP_{NPMI}$												
	75,7	18,1	/	6,2	/	0,073	670	117	6,5	415	485	79,9
	70,8	16,9	/	12,3	/	0,073	520	124	4,8	370	469	77,0
	65,6	15,7	/	18,7	/	0,073	410	124	6,5	340	448	53,6

Mit wachsenden Werten von  $x_{NPMI}$  im  $AP_{NPMI}$  sinkt die Temperatur  $T_{\text{Beginn}}$ , bei der die Zersetzung beginnt, gleichzeitig sinkt auch  $T_{\text{max}}$  (Abb.3.5.1) .



**Abb.3.5.1:** Temperatur  $T_{\max}$  und Masseverlust bei  $T_{\max}$  in Abhängigkeit von  $x_{\text{NPMI}}$  in  $\text{AP}_{\text{NPMI}}$  im Vergleich zu  $\text{AP}_{\text{lat}}$



**Abb.3.5.2:** Temperatur  $T_{\max}$  und Masseverlust bei  $T_{\max}$  in Abhängigkeit von  $x_{\text{p-Cl}}$  in  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  im Vergleich zu  $\text{AP}_{\text{lat}}$

Während Suwier bei dem Einbau von hohen Anteilen an N-Phenylmaleimid in Polystyren einen stabilisierenden Effekt auf die Thermostabilität beobachtete [Suwier (2002)], sind bei den hier untersuchten  $AP_{NPMI}$  nur bei geringen NPMI-Gehalten ( $x_{NPMI} < 6\text{mol}\%$ ) thermostabilisierende Effekte zu beobachten. Die hohe spezifische Oberfläche der AP wirkt sich positiv auf die Thermostabilität der AP aus. Der Abfall der thermischen Stabilität der  $AP_{NPMI}$  bei  $x_{NPMI} > 6\text{mol}\%$  und  $AP_{p-Cl}$  mit steigenden  $x_{p-Cl}$  ist damit zu erklären, daß sich mit steigenden Anteil an Comonomer im AP die Netzwerkdichte verringert, da ein Teil des Divinylbenzens durch N-Phenylmaleimid bzw. p-Chlorstyren im Reaktionsansatz substituiert wurde.

Mit steigendem  $x_{p-Cl}$  tritt die maximale Zersetzung des  $AP_{p-Cl}$  bei immer niedrigeren Werten von  $T_{max}$  auf (Abb.3.5.2). Eine Ausnahme bildet dabei das  $AP_{p-Cl}$ , das einen hohen  $x_{p-Cl}$  hat. Offensichtlich wird hier der Einfluss einer geringen spezifischen Oberfläche auf die Thermostabilität durch einen hohen  $x_{p-Cl}$  im  $AP_{p-Cl}$  teilweise kompensiert. Anscheinend hat ein hoher Anteil an p-Chlorstyren  $x_{p-Cl}$  im  $AP_{p-Cl}$  bei hoher spezifischer Oberfläche eine thermostabilisierende Wirkung. Dieser Trend ist in der Abbildung 3.5.3 und 3.5.4 dargestellt, in denen  $T_{Beginn}$  und  $T_{max}$  als Funktion der spezifischen Oberfläche der AP und der Masseverlust bei  $T_{max}$  auf  $1\text{m}^2$  spezifische Oberfläche der AP bezogen wurde.

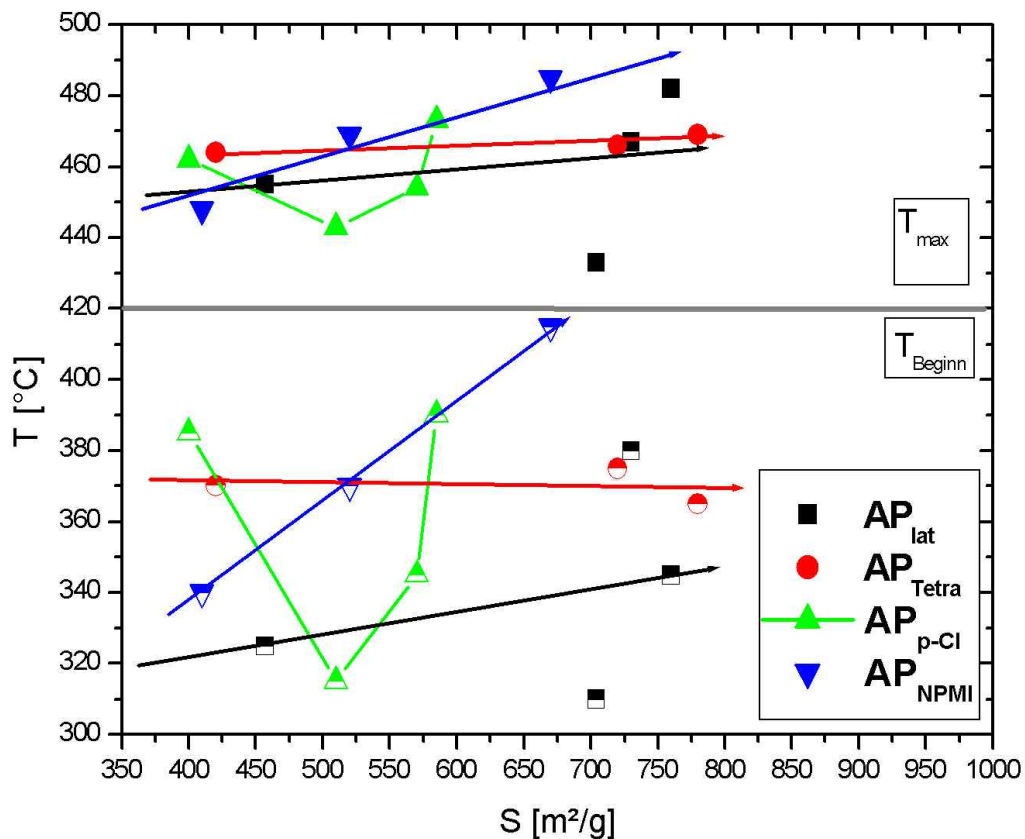
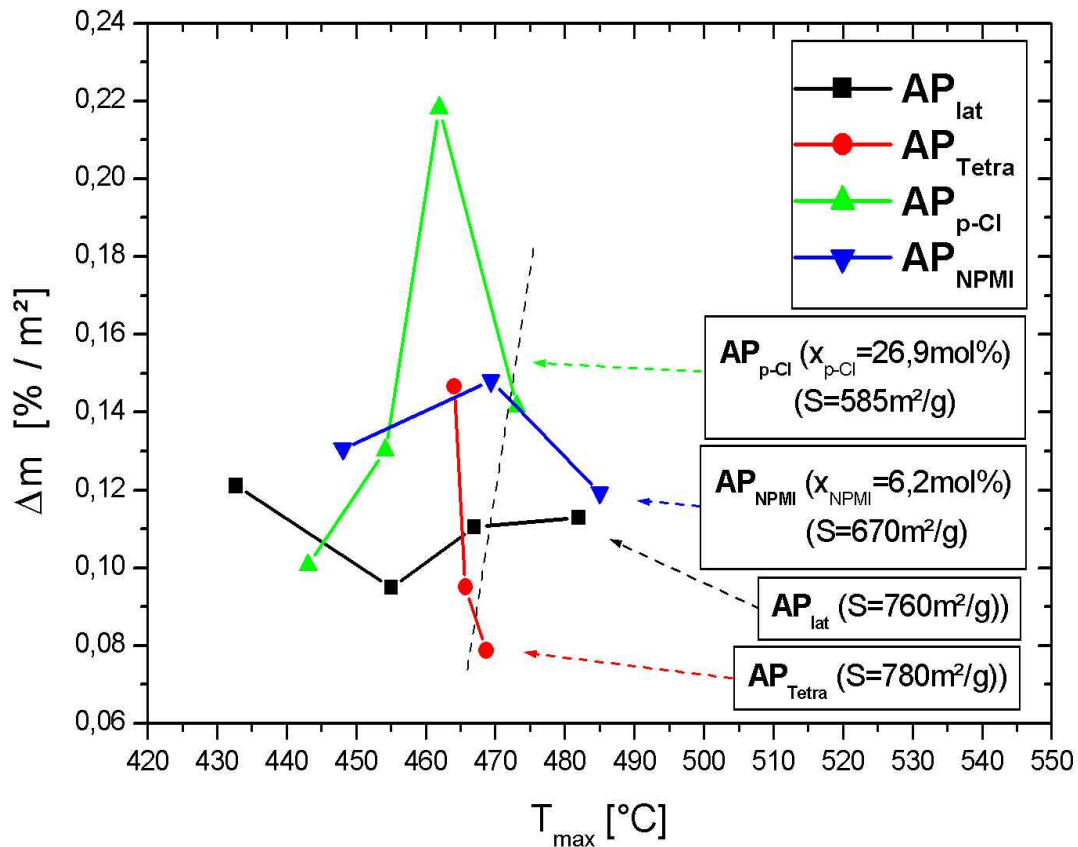


Abb. 3.5.3: Temperatur  $T_{Beginn}$  und  $T_{max}$  als Funktion der spezifischen Oberfläche der AP



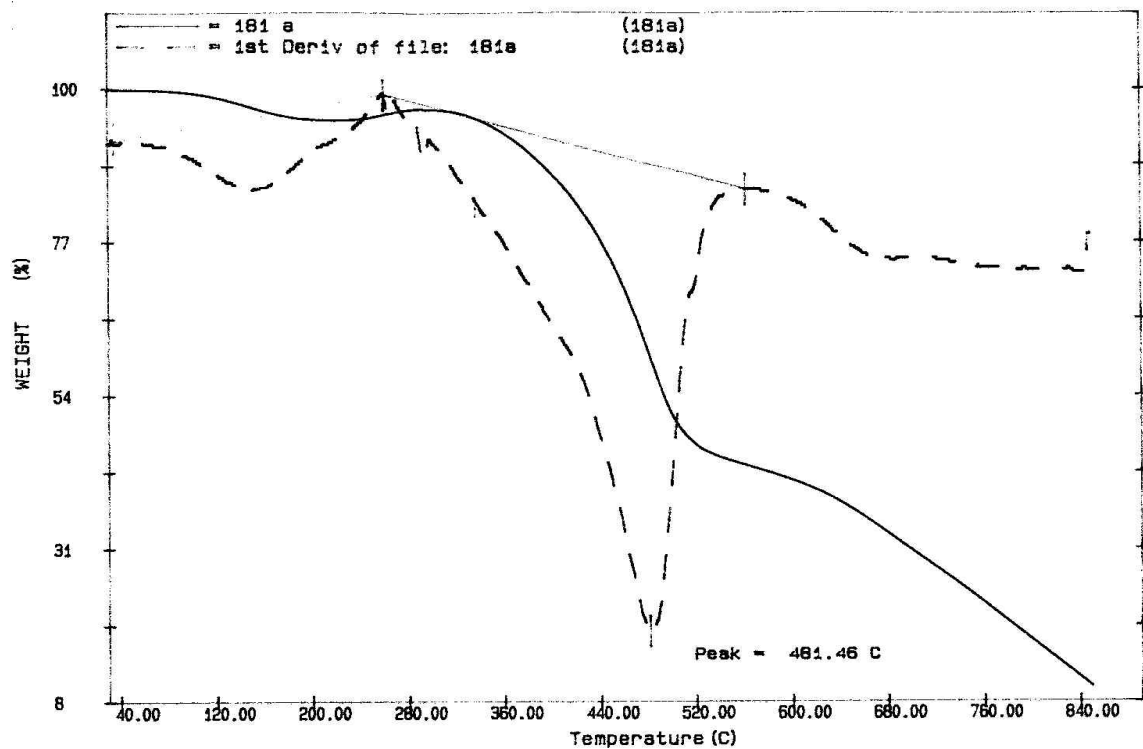
**Abb. 3.5.4:** Masseverlust  $\Delta m$  bei  $T_{\max}$  pro  $m^2$  spezifische Oberfläche der AP

Ein hoher Anteil an p-Chlorstyren ( $x_{p-Cl}=27\text{mol}\%$ ) im  $AP_{p-Cl}$  und ein kleiner Anteil an N-Phenylmaleimid ( $x_{NPMI}<6\text{mol}\%$ ) im  $AP_{NPMI}$  haben eine thermostabilisierende Wirkung in den modifizierten AP im Vergleich zu den  $AP_{lat}$ . Bei den  $AP_{lat}$  wirkt die hohe spezifische Oberfläche stabilisierend, während bei den  $AP_{Tetra}$  die hohe spezifische Oberfläche und der hohe Anteil an aliphatisch gebundenem Chlor zur größeren Thermostabilität im Vergleich zu den  $AP_{lat}$  führen.

#### • Untersuchungen zur Reinigung der AP

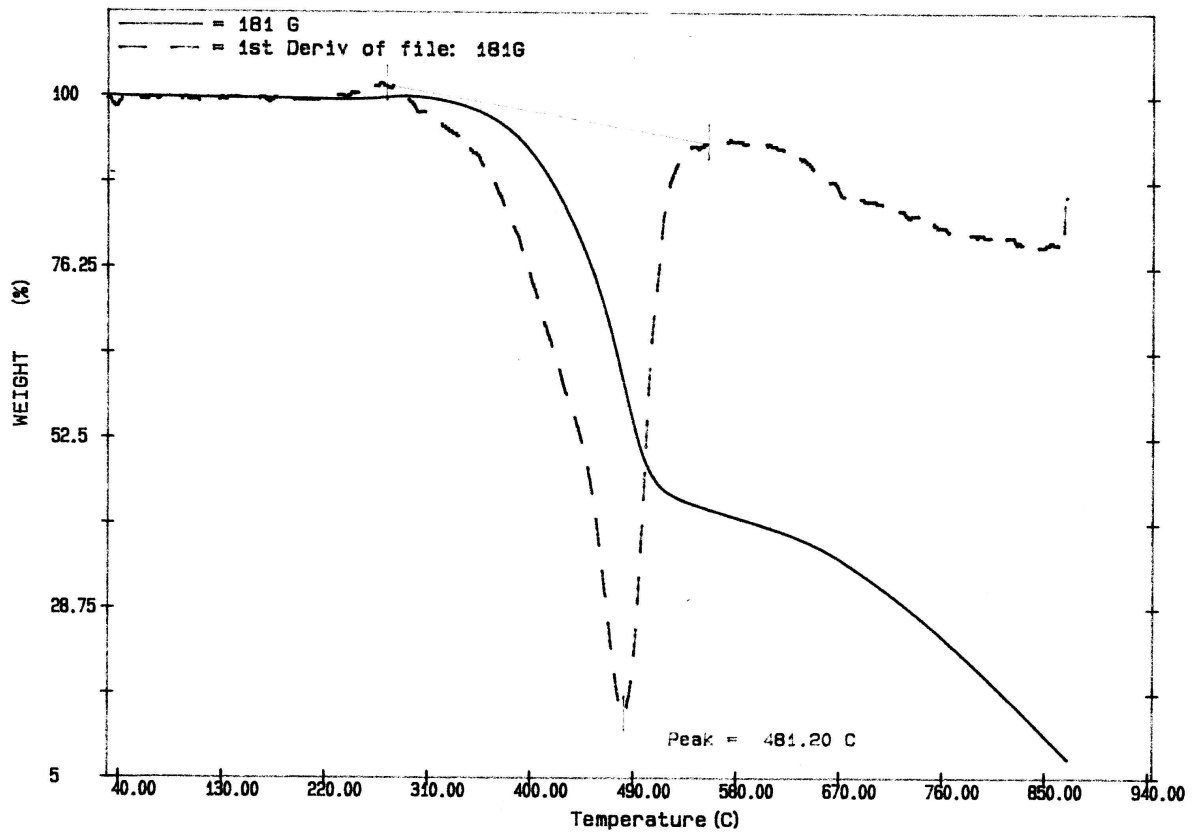
Bei den TGA wurde bei  $T=100^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$  ein Masseverlust von 1 bis 7% in den AP festgestellt, der durch eingeschlossene Lösungsmittelrückstände (Aceton) in den Poren verursacht wurde, die durch die Aufarbeitung des Polymerisationsansatzes aufgenommen und durch einfache Trocknung der AP unter Vakuum nicht entfernt werden konnten. Aus diesem Grund wurde die Reinigung eines  $AP_{lat}$  mit Methanol und Aceton durchgeführt und ihre Effektivität thermogravimetrisch untersucht (Abb.3.5.4 und 3.5.5).





Perkin-Elmer TGA7

Abb.3.5.4: TGA: Charakterisierung der Effektivität der Reinigung der  $AP_{lat}$  mit Aceton



Perkin-Elmer TGA7

Abb.3.5.5: TGA: Charakterisierung der Effektivität der Reinigung der  $AP_{lat}$  mit Methanol

Die TGA Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Reinigung der AP mit Methanol effektiver als mit Aceton verläuft, da nach Abbildung 3.5.5 die Poren und das Polymergerüst der mit Methanol gereinigten Poren nicht mehr mit Monomer- oder Lösungsmittelrückständen behaftet sind. Vollständig gereinigte Poren sind besonders wichtig, wenn die AP in cyclisch betriebenen Adsorptionsanlagen als Adsorbens eingesetzt werden sollen.

### **3.2.3.1 Zusammenfassung**

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden sowohl an latent porösen  $AP_{lat}$  als auch an modifizierten  $AP_{Tetra}$  mit unterschiedlichen  $w_{Cl}$ , an  $AP_{p-Cl}$  mit unterschiedlichen  $x_{p-Cl}$  und an  $AP_{NPMI}$  mit verschiedenen  $x_{NPMI}$  durchgeführt.

Es wurde festgestellt, daß die Thermostabilität der AP vor allem mit steigender spezifischer Oberfläche zunimmt.

In den  $AP_{p-Cl}$  wird die Reduzierung der Thermostabilität bei geringerer spezifische Oberfläche durch einen hohen  $x_{p-Cl}$  im AP teilweise kompensiert. Obwohl der Einbau von N-Phenylmaleimid in Polystyren einen stabilisierenden Effekt auf die Thermostabilität hat, wurde bei den untersuchten  $AP_{NPMI}$  nur bei geringen  $x_{NPMI} < 6\text{mol}\%$  ein thermostabilisierender Effekt beobachtet. Ein hoher Anteil an p-Chlorstyren ( $x_{p-Cl} = 27\text{mol}\%$ ) im  $AP_{p-Cl}$  und ein kleiner Anteil an N-Phenylmaleimid ( $x_{NPMI} < 6\text{mol}\%$ ) im  $AP_{NPMI}$  haben eine thermostabilisierende Wirkung in den modifizierten AP im Vergleich zu den  $AP_{lat}$ . Bei den  $AP_{lat}$  wirkt die hohe spezifische Oberfläche stabilisierend, während bei den  $AP_{Tetra}$  die hohe spezifische Oberfläche und der hohe Anteil an aliphatisch gebundenen Chlor zur größeren Thermostabilität im Vergleich zu den  $AP_{lat}$  führen.

Die Reinigung der AP mit geeigneten Lösungsmitteln hat einen großen Einfluss auf das Porensystem der AP. Es stellte sich heraus, dass in den Poren und dem Polymergerüst der AP noch Lösungsmittelreste (Aceton) vorhanden waren, die durch die Aufarbeitung des Polymerisationsansatzes aufgenommen wurden und durch einfache Trocknung der AP unter Vakuum nicht entfernt werden konnten. Mit Hilfe der TGA wurde festgestellt, dass bei Verwendung von Methanol als Lösungsmittel die Reinigung der AP effektiver verläuft als mit Aceton, da die Poren und das Polymergerüst der gereinigten AP nicht mehr mit Monomer- oder Lösungsmittelrückständen behaftet sind. Vollständig gereinigte Poren sind besonders wichtig, wenn die AP in cyclisch betriebenen Adsorptionsanlagen als Adsorbens eingesetzt werden sollen. Durch Steigerung der spezifischen Oberfläche und gezielte Modifizierung der AP mit p-Chlorstyren bzw. N-Phenylmaleimid und aliphatisch gebundenem Chlor können diese AP bei höheren Temperaturen in Adsorptions- und Desorptionsprozessen eingesetzt werden.

### 3.3 Adsorption von reinen organischen Flüssigkeiten, gelösten Stoffen aus wässriger Lösung und reinen Gasen

Um den Einsatz der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten AP als Adsorbens für ausgewählte Adsorptive einschätzen zu können, wird in diesem Abschnitt das Adsorptionsverhalten der AP in drei Abschnitten untersucht. Im ersten Abschnitt wird an den AP die Adsorption von reinen organischen Flüssigkeiten aus der Gruppe der Aromaten und Aliphaten und das Quellverhalten der AP untersucht. Im größeren Umfang wird das Adsorptionsvermögen der AP zur Reinigung von Abwasser von in Wasser gelösten Stoffen, wie z.B. Jod und Phenol untersucht. Um den Einsatz der AP in der Reinigung von Abluft charakterisieren zu können, wurden Adsorptionsversuche mit reinen Gasen, wie  $N_2$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  durchgeführt und das Adsorptionsvermögen der AP mit dem verschiedener Adsorbentien, wie z.B. SBA-15 (Silikagele), Zeolithen und Kohlen, sowie mit anderen Adsorberpolymeren verglichen.

#### 3.3.1 Adsorption von reinen organischen Flüssigkeiten und Quellung der AP

Es ist bekannt, dass die AP in reinen Flüssigkeiten, wie z.B. Toluol, quellen. In diesem Abschnitt wird die Quellung  $Q$  ausgewählter AP in weiteren reinen Flüssigkeiten untersucht (Tab.3.6.1). Die Einschätzung der maximalen Quellung  $Q_{max}$  der  $AP_{lat}$ ,  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  in ausgewählten Flüssigkeiten wird mit Hilfe des Kapillarsteighöhenverfahren ermöglicht (Abschnitt 3.3.1).

**Tab.3.6.1:** Monomerzusammensetzung (x) und spezifische Oberfläche  $S$  der  $AP_{lat}$ ,  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$

AP	x (mol%)				S (m <sup>2</sup> /g)
	DVB	EBV	p-Cl-St	N-PMI	
$AP_{lat}$	80,7	19,3	/	/	730
$AP_{p-Cl}$	56,4	13,7	29,9	/	n.b.
$AP_{NPMI}$	65,6	15,7	/	18,7	530

Die AP wurden in einer Kugelmühle zu Pulver zermahlen und das Polymerpulver mit einer konstanten Einwaage an AP in die Messröhrchen eingefüllt. Durch intensives Klopfen wurde die Pulverschüttung in dem Röhrchen verdichtet. Untersuchungen zum Quellverhalten der AP in Toluol haben gezeigt (siehe Abschnitt 3.1.2), dass die AP mit zunehmender Vernetzung und damit mit steigender spezifischer Oberfläche eine sehr geringe Quellung  $Q$  in Toluol aufweisen. Werden diese AP aber gemahlen und die Pulverschüttung in dem Messröhrchen nur durch Klopfen verdichtet, erhöht sich  $Q$  in Toluol und anderen Messflüssigkeiten um ein Vielfaches.

Mit ausgewählten organischen Messflüssigkeiten wurden an den AP je drei Quellversuche durchgeführt und der Mittelwert der Eindringgeschwindigkeiten B bestimmt (Tab.3.6.2). Zum Einsatz kamen aromatische und aliphatische reine organische Flüssigkeiten.

**Tab.3.6.2:** Viskosität  $\eta$ , Dichte  $\rho$ , Oberflächenspannung  $\gamma_l$  der Messflüssigkeiten

/Handbook of chemistry and physics/, ihre Eindringgeschwindigkeit B in AP<sub>lat</sub>, AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub> und  $Q_{\max}$   
(Ermittlung von A und B siehe Abschnitt 2.3.1)

Proben Messflüssigkeit	$\eta$ [mPa/s]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\gamma_l$ [mN/m]	A [mPa/s·cm <sup>6</sup> /g <sup>2</sup> ]	B [10 <sup>-3</sup> g <sup>2</sup> /s]	A·B [10 <sup>-3</sup> mPa·cm <sup>6</sup> /s <sup>2</sup> ]
<b>AP<sub>lat</sub></b>						
Heptan	0,413	0,684	20,9	1,77	3,30	5,8 $Q_{\max}$
Tetradecan	2,128	0,761	26,4	7,35	0,57	4,2
Hexadecan	3,032	0,775	27,6	10,09	0,40	4,0
Toluen	0,588	0,872	28,4	1,55	1,70	2,6
<b>AP<sub>p-Cl</sub></b>						
Heptan	0,413	0,684	20,9	1,77	2,33	4,1
Octan	0,546	0,702	21,7	2,22	1,91	4,2
Decan	0,907	0,730	23,9	3,40	1,68	5,7 $Q_{\max}$
Dodecan	1,383	0,751	25,3	4,90	1,04	5,1
Tetradecan	2,128	0,761	26,4	7,35	0,57	4,2
Toluen	0,588	0,872	28,4	1,55	1,59	2,5
<b>AP<sub>NPMI</sub></b>						
Heptan	0,413	0,684	20,9	1,77	1,82	3,2
Dodecan	1,383	0,751	25,3	4,90	0,69	3,4
Tetradecan	2,128	0,761	26,4	7,35	0,49	3,6 $Q_{\max}$
Toluen	0,588	0,872	28,4	1,55	2,12	3,3
Tetralin	2,020	0,976	34,5	4,24	0,64	2,7
Benzylalkohol	5,474	1,044	39,0	10,04	0,13	1,4

Zur Darstellung der Ergebnisse wurde das Produkt A·B als Funktion der Oberflächenspannung  $\gamma_l$  der Messflüssigkeiten entsprechend der modifizierten Washburn-Gleichung aufgetragen (Abb.3.6.1) und so die maximale Quellung  $Q_{\max}$  ermittelt. Bei nicht quellenden Proben ist an der Stelle der graphischen Darstellung, bei der die Abweichung von der Geraden beginnt (bei A·B<sub>max</sub>), die Oberflächenspannung  $\gamma_s$  der untersuchten Probe gleich der Oberflächenspannung  $\gamma_l$  der entsprechenden Messflüssigkeit.  
Da die AP aber in reinen organischen Flüssigkeiten quellen, wird die Messmethode hier nur zur Einschätzung der maximalen Quellung  $Q_{\max}$  bei A·B<sub>max</sub> in den ausgewählten Flüssigkeiten verwendet.

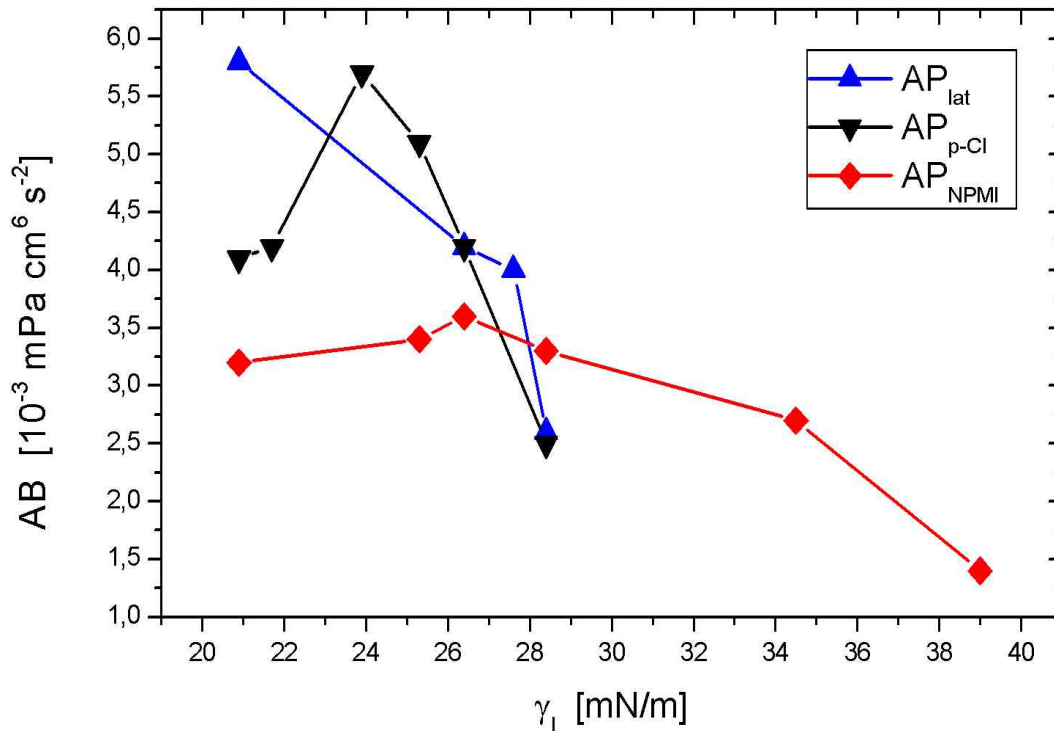
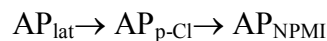


Abb.3.6.1: Die Größe  $A \cdot B$  in  $AP_{\text{lat}}$ ,  $AP_{\text{p-Cl}}$  und  $AP_{\text{NPMI}}$  in Abhängigkeit von  $\gamma_l$  der Messflüssigkeit

Die maximale Quellung  $Q_{\text{max}}$  der  $AP_{\text{lat}}$ ,  $AP_{\text{p-Cl}}$  und  $AP_{\text{NPMI}}$  in den Flüssigkeiten hängt von  $\gamma_l$  der Messflüssigkeiten ab. Unpolare AP ( $AP_{\text{lat}}$ ) quellen bevorzugt in Flüssigkeiten, die eine Oberflächenspannung  $\gamma_l < 21 \text{ mN/m}$  aufweisen. Werden in die polymere Matrix der AP Chlor- oder Sauerstoffgruppen eingefügt, verschiebt sich  $Q_{\text{max}}$  der AP in Richtung steigender Oberflächenspannung  $\gamma_l$  der Messflüssigkeit. Bei  $AP_{\text{p-Cl}}$  mit aromatisch gebundenem Chlor in der polymeren Matrix ist die maximale Quellung  $Q_{\text{max}}$  im Bereich der Oberflächenspannung  $\gamma_l \approx 23\text{-}24 \text{ mN/m}$  und bei  $AP_{\text{NPMI}}$  mit Sauerstoffgruppen in der polymeren Matrix bei  $\gamma_l \approx 26\text{-}27 \text{ mN/m}$  zu finden.  $Q_{\text{max}}$  der AP in den untersuchten Messflüssigkeiten steigt mit steigendem  $\gamma_l$  der Messflüssigkeit in der folgenden Reihenfolge an:



Allgemein wird die Aufnahme eines Lösungsmittels von einem porösen Copolymer in zwei getrennte Prozesse geteilt: zum einen werden die Poren mit dem Lösungsmittel gefüllt und zum anderen führt ein geeignetes Lösungsmittel zur Quellung des Polymeren, die durch Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel stattfindet /Okay (2000), Wie (2003)/. Einfache Untersuchungen zum Quellverhalten der porösen AP werden beide Prozesse nicht getrennt charakterisieren können. Der ermittelte Wert von  $Q_{\text{max}}$  wird sich aus dem Beitrag der Adsorption der Messflüssigkeit in den AP und dem Beitrag der Quellung der polymeren Matrix der AP zusammensetzen.

### 3.3.1.1 Zusammenfassung

Untersuchungen zum Quellverhalten perlförmiger AP in Toluol haben gezeigt, dass die Adsorberpolymere in reinen organischen Flüssigkeiten wie Toluol quellen. Der Quellgrad  $Q$  der AP nimmt mit zunehmender Vernetzung und damit mit steigender spezifischer Oberfläche der AP ab. Werden die AP aber gemahlen und die Pulverschüttung nur durch Klopfen verdichtet, erhöht sich  $Q$  in Toluol und anderen organischen Messflüssigkeiten erheblich. In diesem Abschnitt wurde die Quellung ausgewählter AP in weiteren reinen organischen Flüssigkeiten untersucht. Zum Einsatz kamen aromatische und aliphatische reine organische Flüssigkeiten. Die maximale Quellung  $Q_{\max}$  der AP in den Flüssigkeiten wurde in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der Messflüssigkeiten untersucht.

Unpolare AP ( $AP_{\text{lat}}$ ) quellen bevorzugt in organischen Flüssigkeiten, die eine Oberflächenspannung  $\gamma_l < 21 \text{ mN/m}$  aufweisen. Werden in die polymere Matrix der AP Chlor- oder Sauerstoffgruppen eingefügt, verschiebt sich die maximale Quellung  $Q_{\max}$  der AP in Richtung steigender Oberflächenspannung  $\gamma_l$  der Messflüssigkeit. Bei  $AP_{\text{p-Cl}}$  mit aromatisch gebundenem Chlor in der polymeren Matrix ist die maximale Quellung  $Q_{\max}$  im Bereich der Oberflächenspannung  $\gamma_l \approx 23\text{-}24 \text{ mN/m}$  und bei  $AP_{\text{NPMI}}$  mit Sauerstoffgruppen in der polymeren Matrix bei  $\gamma_l \approx 26\text{-}27 \text{ mN/m}$  zu finden.

Der ermittelte Wert von  $Q_{\max}$  wird sich aus dem Beitrag der Adsorption der Messflüssigkeit in den AP und dem Beitrag der Quellung der polymeren Matrix der AP zusammensetzen.

Für den Einsatz der AP in Adsorptionsprozessen ist die Kenntnis des Quellverhaltens der AP bedeutend. AP mit großer Partikelgröße zerplatzen bei Kontakt mit reinen organischen Flüssigkeiten. Werden AP mit sehr kleiner Partikelgröße und hoher Schüttdichte in Adsorptionsanlagen mit reinen Lösungsmitteln in Kontakt gebracht, führt es zur Quellung der AP und zur Zerstörung des Adsorbens und der Adsorptionsanlage. Dem Einsatz der AP zur Adsorption von gelösten Substanzen aus wässrigen Lösungen ist der Vorzug zu geben, da dieser nicht zur Quellung der AP führt und einen zyklischen Betrieb der Adsorptionsanlage ermöglicht.

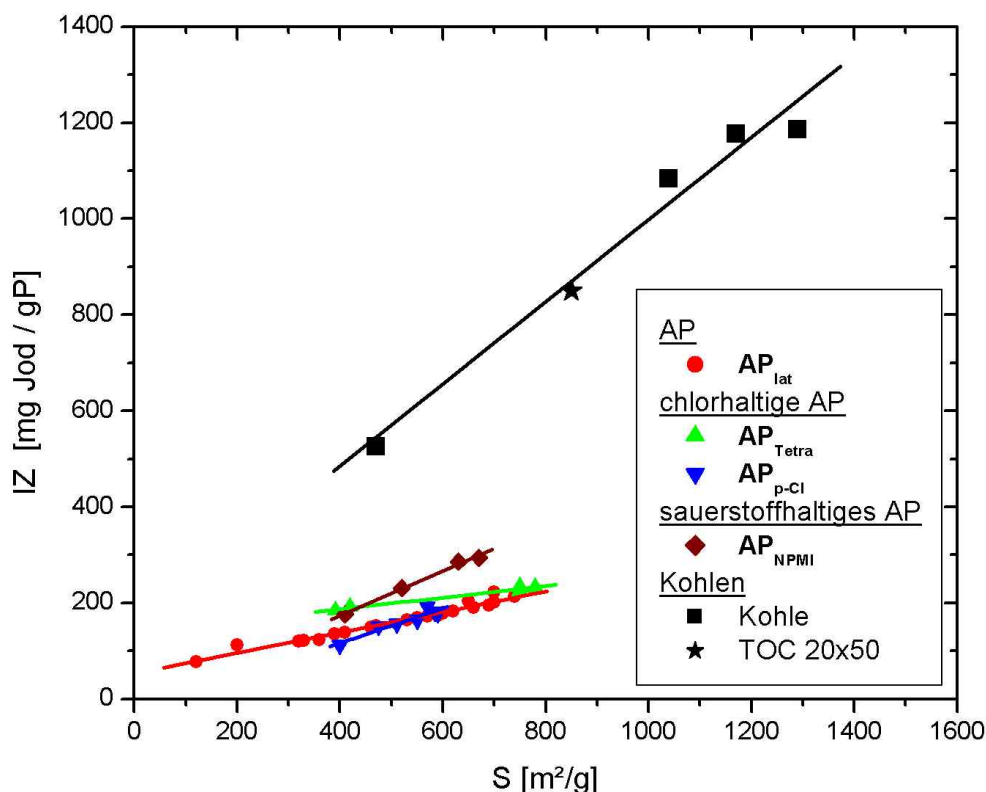
Die AP eignen sich demnach nicht zur Adsorption von reinen organischen Flüssigkeiten, sondern zur Adsorption von gelösten Stoffen aus wässrigen Lösungen.

### 3.3.2 Adsorption von Jod aus wässriger Lösung

Zur Charakterisierung der Porenstruktur von Aktivkohlen wurde die Jod-Adsorption aus wässriger Lösung unter definierten Bedingungen (ASTM-Methode 1510-60) untersucht und eine sogenannte Jodzahl (IZ) in mg Jod pro g gepulverte Aktivkohle angegeben. Unter der Annahme, dass Jod eine monomolekulare Schicht auf der Aktivkohle bildet, besteht damit ein Zusammenhang zwischen der IZ und der spezifischen Oberfläche der Kohlen. Jodmoleküle bedecken die Oberflächen von Poren mit Porenweiten  $w_p > 1\text{nm}$ . Da bei großen Oberflächen der Anteil an kleinen Mikroporen  $< 1\text{nm}$  zunimmt, wird bei diesen Kohlen der Bedeckungsgrad mit Jod abnehmen. Diese Tendenz ist auch bei den hochporösen AP zu erwarten.

Die Adsorptionszeit ist bei dem Verfahren sehr kurz und beträgt 1 Minute. Das bedeutet, dass die Adsorptionsversuche nicht bis zur Gleichgewichtseinstellung durchgeführt werden. Bei der Jod-Adsorption an den AP kann unter den Versuchsbedingungen davon ausgegangen werden, dass die Aufnahme von Jod hauptsächlich durch die Adsorption an der Polymeroberfläche hervorgerufen wird. Eine theoretisch mögliche Addition von Jod an den restlichen Doppelbindungen in den AP kann aufgrund dessen geringer Reaktivität (insbesondere mit der festen Polymerphase) und der kurzen Einwirkungszeit vernachlässigt werden.

Es wurde die Adsorption von Jod an den  $\text{AP}_{\text{lat}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$ ,  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  und  $\text{AP}_{\text{NPMI}}$  und verschiedenen Aktivkohlen untersucht. Die Eigenschaften der verwendeten AP und Kohlen sind im Anhang 5 (Tab.6.5.1 bis 6.5.3) zu finden. Die Durchführung der Jod-Adsorption wird in Abschnitt 2.3.3 beschrieben.



**Abb. 3.6.2.1:** IZ als Funktion der spezifischen Oberfläche der AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Tetra</sub>, AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub> im Vergleich zu Aktivkohlen (DAF066, KE, F400, Aktivkohle) und TOC 20x50 /Hindarso (2002)/

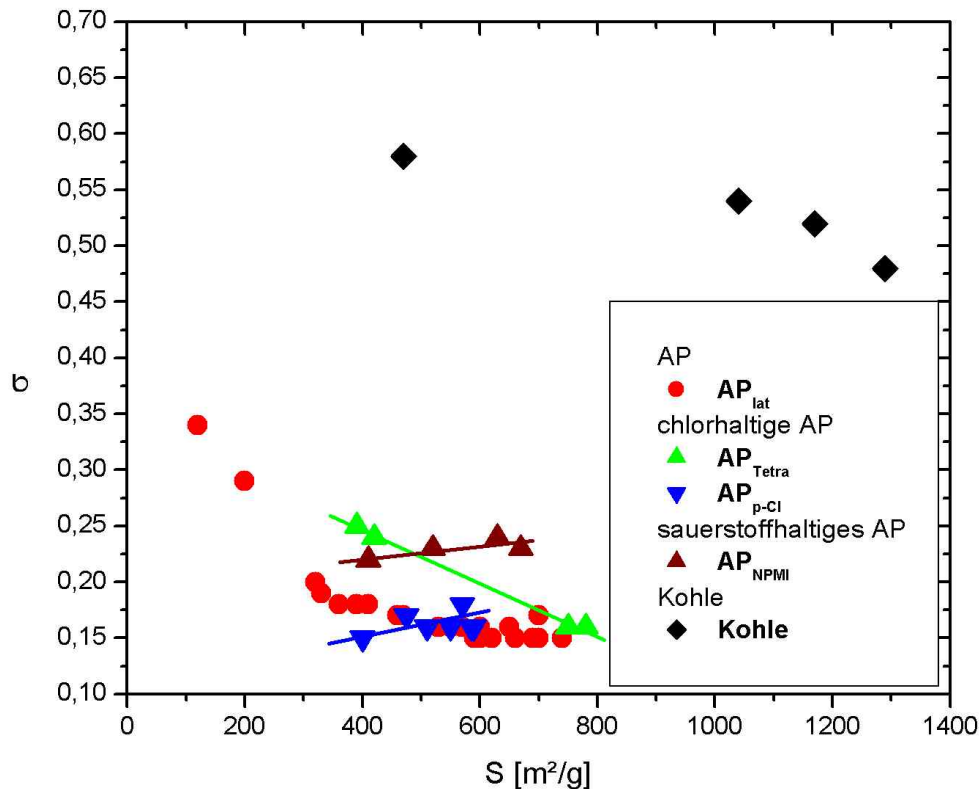
Es zeigte sich wie bei den Aktivkohlen ein linearer Zusammenhang zwischen IZ und der spezifischen Oberfläche der AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Tetra</sub>, AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub>. Im Vergleich zu den Kohlen ist die IZ der AP klein, was auf eine geringere Adsorptionskapazität der AP für Jod hinweist im Vergleich zu den Aktivkohlen. Es zeigen sich aber auch Unterschiede in der IZ in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der AP.

Bei den AP<sub>NPMI</sub> ist die IZ von der Größe der spezifischen Oberfläche und dem Anteil an N-Phenylmaleimid und damit von dem Anteil an Sauerstoff ( $w_O$ ) im AP<sub>NPMI</sub> abhängig. Bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche bewirkt der Anteil an Sauerstoff im AP<sub>NPMI</sub> eine verstärkte Jodadsorption im Vergleich zu den AP<sub>lat</sub>.

Die IZ der AP<sub>Tetra</sub> und AP<sub>p-Cl</sub> steigen mit der spezifischen Oberfläche unterschiedlich stark an. Bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche der AP hat aliphatisch gebundenes Chlor in den AP<sub>Tetra</sub> einen höheren Einfluss auf die IZ als aromatisch gebundenes Chlor in den AP<sub>p-Cl</sub>.

Der Flächenbedarf eines adsorbierten Jodmoleküls beträgt ca.  $22 \text{ \AA}^2$  /Bhatia (2000)/. Der Bedeckungsgrad  $\sigma$  der Oberfläche der AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Tetra</sub>, AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub> mit Jodmolekülen ergibt sich aus der errechneten maximalen Bedeckung der spezifischen Oberfläche (aus der Stickstoff-Adsorption) mit Jodmolekülen ( $q_0$ ) und der experimentell ermittelten Bedeckung der Oberfläche ( $q_{\text{exp}}$ ) (Abschnitt 2.3.3). Der Bedeckungsgrad  $\sigma$  der Oberfläche der AP mit Jodmolekülen ist in Abb. 3.6.2.2 dargestellt.





**Abb. 3.6.2.2:** Bedeckungsgrad  $\sigma$  in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche der  $AP_{lat}$ ,  $AP_{Tetra}$ ,  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$  im Vergleich zu ausgewählten Aktivkohlen (DAF066, KE, F400, Aktivkohle)

Der Bedeckungsgrad der Aktivkohlen ist bedeutend höher als bei den AP. Ursache dafür ist der hohe Anteil an Mikroporen mit Porenweiten  $w_p < 1\text{nm}$  in den Aktivkohlen im Vergleich zu den AP. Mit steigender Vernetzung nimmt der Bedeckungsgrad  $\sigma$  in den Aktivkohlen und den  $AP_{lat}$  und  $AP_{Tetra}$  ab, da der Anteil an kleineren Mikroporen  $w_p < 1\text{nm}$  zunimmt.

Ab einer spezifischen Oberfläche von  $600\text{m}^2/\text{g}$  zeigen die  $AP_{lat}$ ,  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{Tetra}$  unabhängig von der chemischen Zusammensetzung einen Bedeckungsgrad von  $0,15-0,17$ . Eine Ausnahme bilden die  $AP_{NPMI}$ , die einen steigenden Bedeckungsgrad zeigen. Hier scheint ein geringer Anteil an N-Phenylmaleimid im AP die Bedeckung mit Jodmoleküle zu beeinflussen.

Da die Adsorption von Jodmolekülen nicht bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichts, sondern in sehr kurzer Zeit durchgeführt wurde, könnte es auf Grund sterischer Hinderung zu einer verringerten Adsorption der Jodmoleküle in den Mikroporen der hochporösen AP ( $S > 600\text{m}^2/\text{g}$ ) führen. Der Bedeckungsgrad der Aktivkohlen liegt zwischen  $0,48-0,58$ .  $\sigma$  der Kohlen sinkt ab einer spezifischen Oberfläche von  $1000\text{m}^2/\text{g}$ .

### 3.3.2.1 Zusammenfassung

Im Vergleich zu den Kohlen ist die Bestimmung der IZ zur Charakterisierung der spezifischen Oberfläche nur innerhalb der Adsorberpolymere anwendbar. Trotz vergleichbarer spezifischer Oberflächen haben die AP sehr kleine IZ, was auf eine geringere Adsorptionskapazität der AP für Jod hinweist im Vergleich zu den Aktivkohlen.

Die Jodzahl-Methode ist eine empirische Methode, so dass die Aufstellung von artspezifischen Eichkurven den Vergleich der spezifischen Oberflächen der Adsorberpolymere untereinander ermöglicht. Es zeigte sich wie bei den Aktivkohlen ein linearer Zusammenhang zwischen IZ und der spezifischen Oberfläche der AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Tetra</sub>, AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub>.

Es zeigen sich aber Unterschiede in der IZ in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der AP. Bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche bewirkt der Anteil an Sauerstoff im AP<sub>NPMI</sub> eine verstärkte Jodadsorption im Vergleich zu den AP<sub>lat</sub> und aliphatisch gebundenes Chlor in den AP<sub>Tetra</sub> hat einen höheren Einfluss auf die IZ als aromatisch gebundenes Chlor in den AP<sub>p-Cl</sub>.

Die Bedeckung der spezifischen Oberfläche der AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Tetra</sub>, AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub> erreicht maximal 35% und nimmt wie bei den Aktivkohlen mit steigender Vernetzung ab.

Ab einer spezifischen Oberfläche von 600m<sup>2</sup>/g zeigen die AP<sub>lat</sub>, AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>Tetra</sub> unabhängig von der chemischen Zusammensetzung einen Bedeckungsgrad von 0,15-0,17. Eine Ausnahme bilden die AP<sub>NPMI</sub>, die einen steigenden Bedeckungsgrad zeigen. Hier scheint ein geringer Anteil an N-Phenylmaleimid im AP die Bedeckung der AP<sub>NPMI</sub> mit Jodmoleküle zu beeinflussen.

AP<sub>NPMI</sub> mit einem hohen Anteil an N-Phenylmaleimid und hoher spezifischer Oberfläche können zur Steigerung der Adsorptionskapazität der AP für Jod aus wässriger Lösung beitragen.

Eine maßgeschneiderte chemische Zusammensetzung der AP kann damit zur Optimierung der Jodadsorption beitragen.

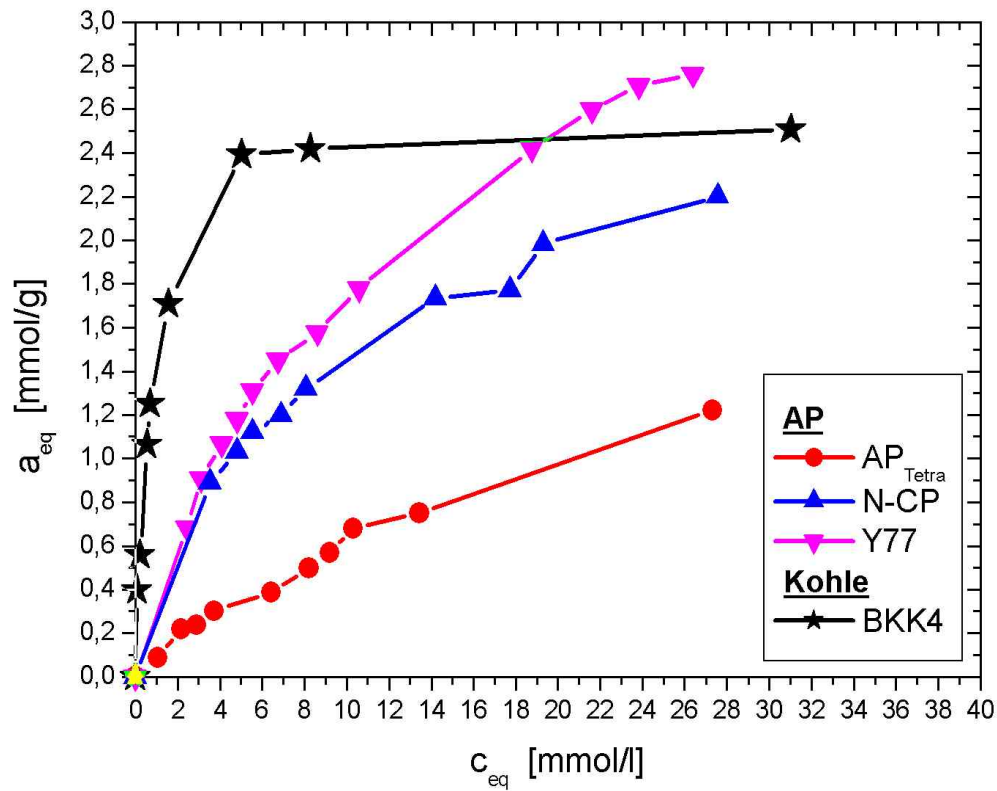
### 3.3.3 Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung

Phenol ist ein Ausgangsstoff für die Herstellung einer Vielzahl von Materialien. Auf Grund der Toxizität ist die Entfernung von Phenol aus den Abwässern von großer Bedeutung. Die Adsorption kann in einem breiten Konzentrationsbereich von Phenol angewendet werden. Sie ist kostengünstig und gestattet die Rückgewinnung des adsorbierten Phenols bzw. seiner Derivate. Die zu reinigenden Abwässer liegen normalerweise im Konzentrationsbereich  $c_{eq} < 1 \text{ mmol/l}$  Phenol, sofern es sich nicht um Industrieabwässer handelt. Der C-Prüfwert der Holland-Liste für Grundwasser setzt als Grenze eine  $c_{eq} < 0,04 \text{ mmol/l}$  Phenol an. Bei Überschreitung des Grenzwertes wird eine Untersuchung bzw. Sanierung notwendig. Die festgelegte Richtlinie für Phenol im Trinkwasser liegt nach den EU-Richtlinien bei  $c_{eq} < 10^{-5} \text{ mmol/l}$  Phenol.

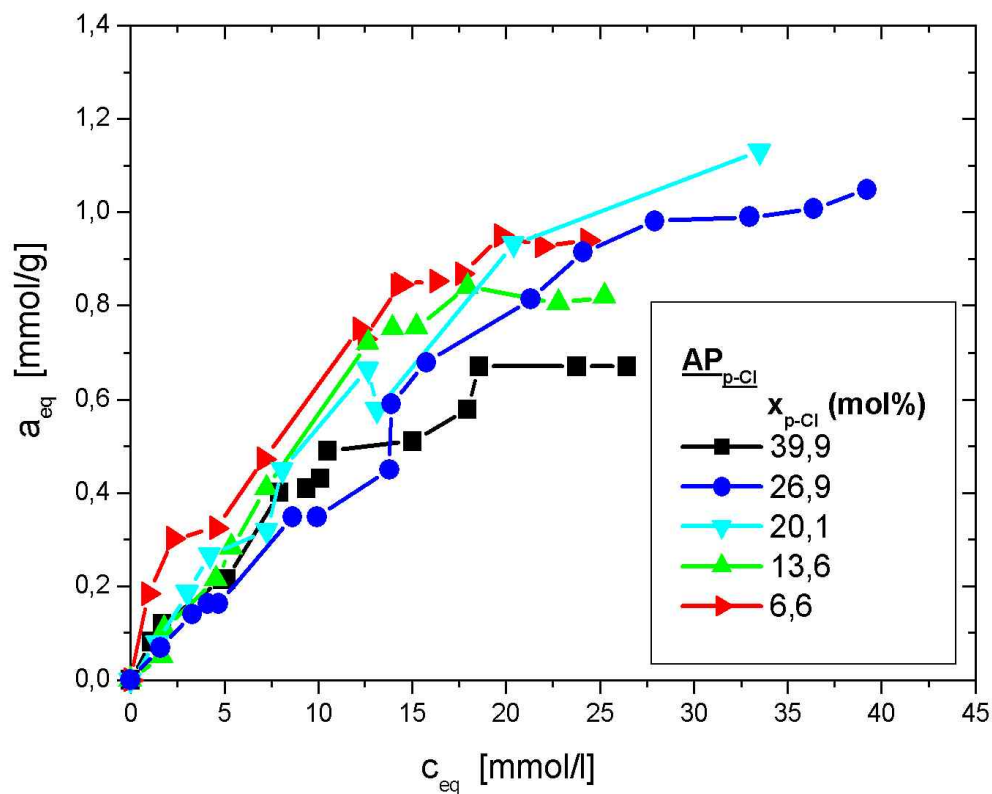
Aus diesem Grund wurde zur Charakterisierung der Adsorptionskapazität der AP die Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung ausgewählt. Die Anwendung von AP und Aktivkohle zur Reinigung von organisch kontaminiertem Grund- und Abwasser setzt die Kenntnis der Adsorptionsgleichgewichte unter verschiedenen Bedingungen voraus. Die Adsorptionsgleichgewichte werden in Schüttelversuchen bei einer konstanten Temperatur ermittelt. Um einen breiten Konzentrationsbereich überstreichen zu können, werden die Einwaagen an Adsorbens  $m_A$  und die Ausgangskonzentrationen der Lösungen  $c_0$  variiert.

In diesem Abschnitt wird die Adsorption von Phenol in wässriger Lösung an  $AP_{lat}$ ,  $AP_{p-Cl}$ ,  $AP_{NPML}$ ,  $AP_{Tetra}$  und N-CP im Vergleich zu Lewatit EP63 (Y77) (Abschnitt 1, Tab.1.1) und der Aktivkohle BKK4 bei verschiedenen Temperaturen  $T=20^\circ\text{C}$  und  $24^\circ\text{C}$  untersucht (Abb. 3.6.3.1 bis 3.6.3. bzw. Abb. 6.5.1 bis 6.5.4 (Anhang 5). Ferner wurden Literaturwerte zur Phenoladsorption an unpolaren AP (PADI-III, Amberlite XAD-4, TPR) und polaren AP (TPR-100), hochvernetzten AP (VP-OC, Dowex) und verschiedenen Aktivkohlen ausgewertet und mit den adsorptiven Eigenschaften der untersuchten AP verglichen. Die Literaturwerte sind zusammen mit den physikalischen Eigenschaften der Adsorbentien in den Tabellen 6.5.4-6.5.11 (Anhang 5) zu finden.

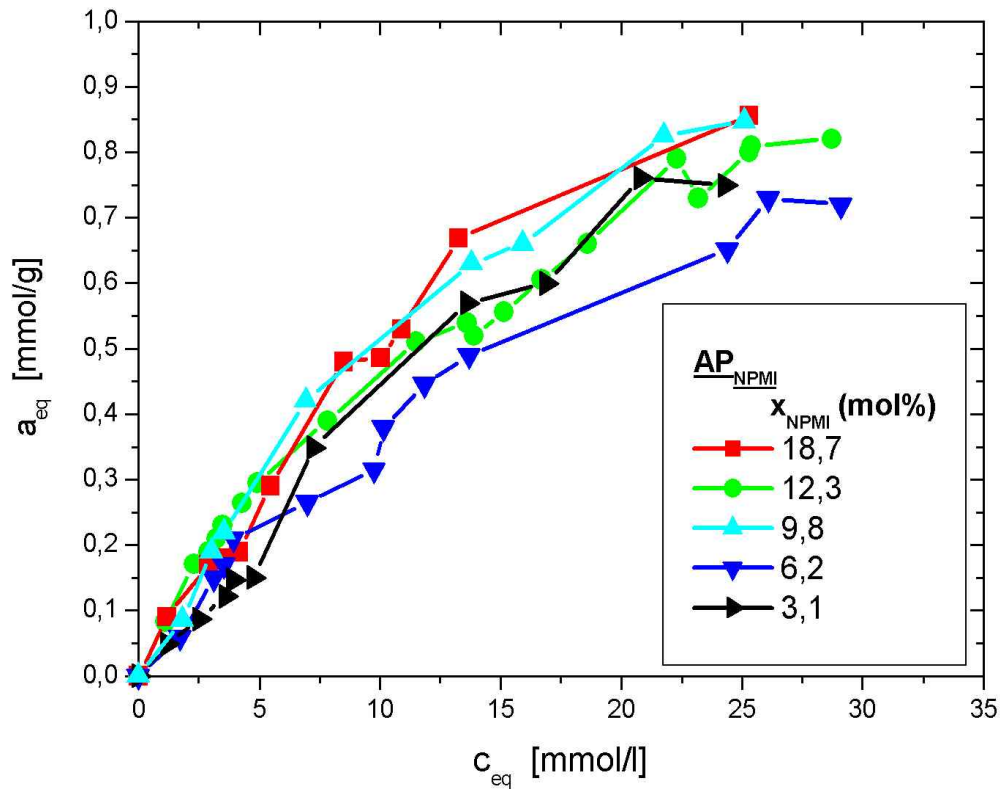
Die AP und die Kohle BKK4 wurden vor den Adsorptionsversuchen nicht hydrophilisiert, sondern nach dem Ausheizen trocken eingewogen. Es wurden 6 verschiedene Einwaagen an AP  $m_A = 0,05 \text{ g}$  (2g/l), 0,1g (4g/l), 0,15g (6g/l), 0,2g (8g/l), 0,25g (10g/l) und 0,35g (14g/l) mit drei Phenol-Wasser-Lösungen im Bereich der Ausgangskonzentration  $c_0 = 10,6 \text{ mmol/l}$ ,  $16,0 \text{ mmol/l}$ , und  $21,3 \text{ mmol/l}$  versetzt. Das Lösungsvolumen betrug konstant  $V = 25 \text{ ml}$ . Die Untersuchungen erfolgten in Batch-Versuchen. Während der Versuche wurden die Proben ununterbrochen geschüttelt, nach 72 Stunden das AP abfiltriert und das Phenol in der Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}$  UV-spektroskopisch ( $\lambda_{max} = 262 \text{ nm}$ ) mit einem UV-Vis-Spektrometer M40 von Carl Zeiss Jena ermittelt.  $c_{eq}$  wurde anhand einer zuvor aufgestellten Eichkurve bekannter  $c_{phenol}$  ermittelt. In den Abbildungen 3.6.3.1 bis 3.6.3.3 sind die Gleichgewichtsbeladungen  $a_{eq}$  in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration  $c_{eq}$  dargestellt.



**Abb. 3.6.3.1:** Adsorbierte Menge  $a_{eq}$  in Abhängigkeit von  $c_{eq}$  von Phenol an den  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  ( $x_{\text{DVB}}=80,7\text{mol}\%$ ) und N-CP im Vergleich zu Y77 und der Aktivkohle BKK4 ( $T=20^\circ\text{C}$ )



**Abb. 3.6.3.2:** Adsorbierte Menge  $a_{eq}$  in Abhängigkeit von  $c_{eq}$  von Phenol an den  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  ( $x_{\text{p-Cl}}=6,6-39,9\text{mol}\%$ ) ( $T=20^\circ\text{C}$ )

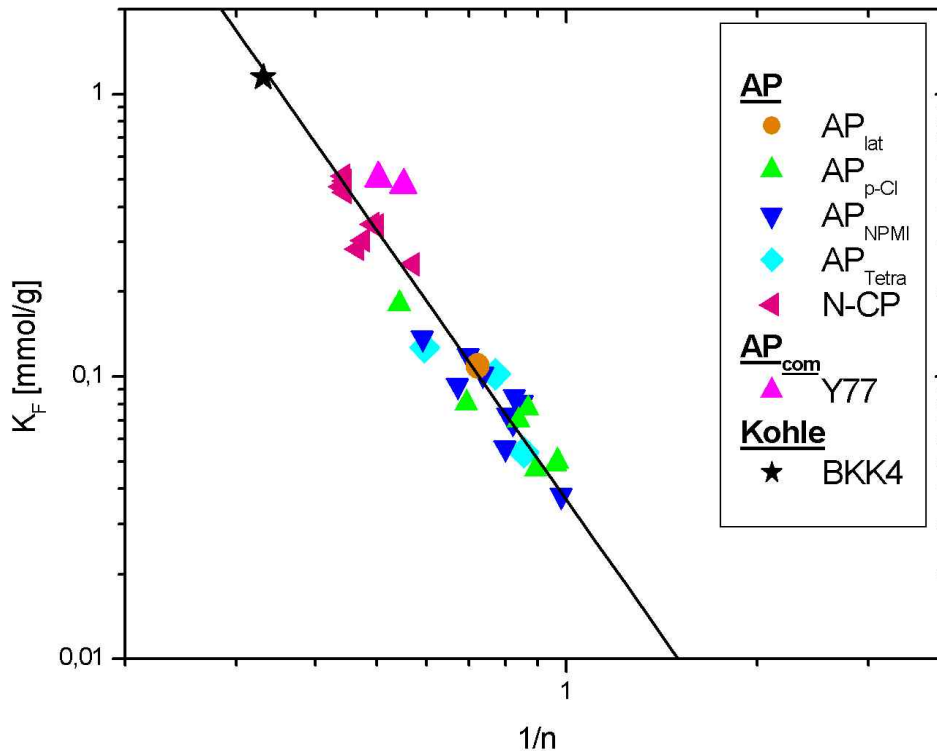


**Abb.3.6.3.3:** Adsorbierte Menge  $a_{eq}$  in Abhängigkeit von  $c_{eq}$  von Phenol an den  $AP_{NPMI}$  ( $x_{NPMI}=3,1-18,7\text{mol\%}$ ) ( $T=20^\circ\text{C}$ )

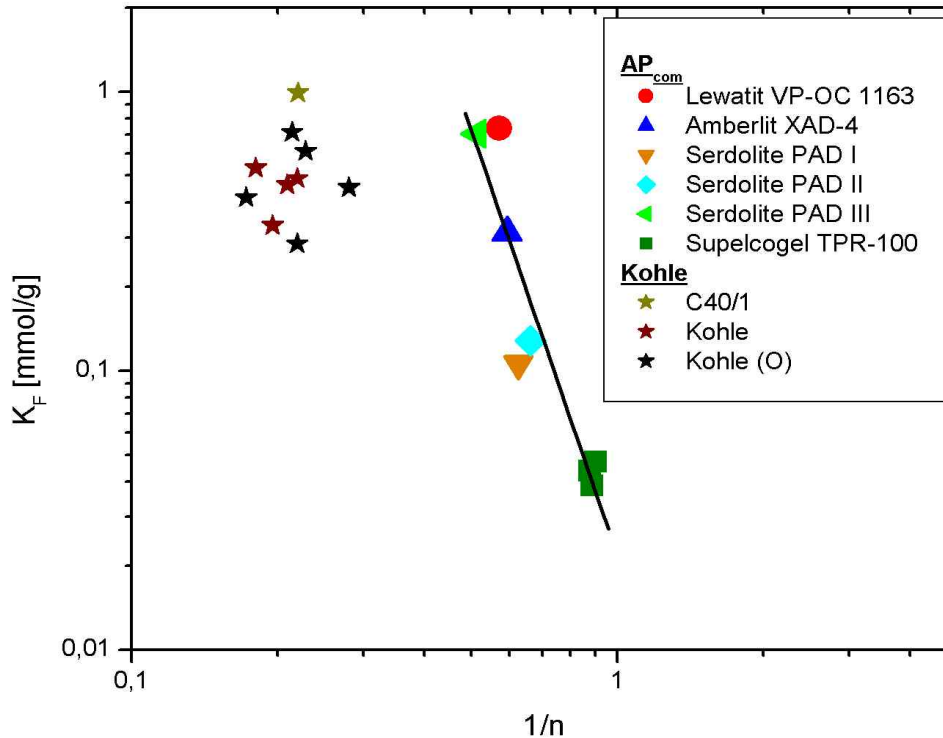
### 3.3.3.1 Auswertung mit dem Freundlich-Modell

Die Freundlich-Konstanten  $K_F$  und  $1/n$  werden zur Einschätzung der Adsorptionskapazität ( $K_F$ ) und Adsorptionsintensität ( $1/n$ ) der AP für Phenol aus wässriger Lösung herangezogen.

Der  $K_F$ -Wert der Freundlich-Gleichung zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der AP (Abb.3.6.3.4) und der ausgesuchten Adsorbentien  $AP_{com}$  und Kohlen aus der Literatur (Abb.3.6.3.5).



**Abb.3.6.3.4:**  $K_F$  und  $1/n$  für die Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung in den AP<sub>lat</sub>, AP<sub>p-Cl</sub>, AP<sub>NPMI</sub>, AP<sub>Tetra</sub> und N-CP im Vergleich zu Y77 und BKK4 (T=20°C und 24°C)



**Abb.3.6.3.5:**  $K_F$  und  $1/n$  für die Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung in den AP<sub>com</sub> : TPR-100, Lewatit VP-OC1163, Amberlit XAD-4, Serdolite PAD I-III /Wagner (2001)/ Kohle: C40/1 /Radeke (1993)/, Kohle und Kohle(O) /Teng (1998)/

Die Adsorptionsisothermen der  $AP_{p-Cl}$  konnten nur begrenzt mit dem Freundlich-Modell ausgewertet werden. Das N-CP zeigt vergleichbare  $K_F$ -Werte und  $1/n$  wie die hochvernetzten Adsorberpolymere Serdolite PAD III, Lewatit VP-OC1163 und Y77. Die  $K_F$ -Werte und  $1/n$  von  $AP_{N-PMI}$  sind mit denen des polaren TPR-100 und die  $K_F$ -Werte und  $1/n$  von  $AP_{p-Cl}$  mit den unpolaren Amberlit XAD-4 und Serdolite PAD I-II vergleichbar. Die Aktivkohlen haben vergleichbare  $K_F$ -Werte wie das N-CP und die hochvernetzten Adsorberpolymere /Wagner (2001)/, der  $1/n$ -Wert der Kohlen ist im Vergleich zu den polymeren Adsorbentien geringer, was auf eine bessere Adsorptionskapazität im kleinen Konzentrationsbereich deutet.

Der  $K_F$  -Wert und damit die Adsorptionskapazität für die Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung steigt bei den untersuchten AP im Vergleich mit Y77 und der Aktivkohle BKK4 in der Reihenfolge an:

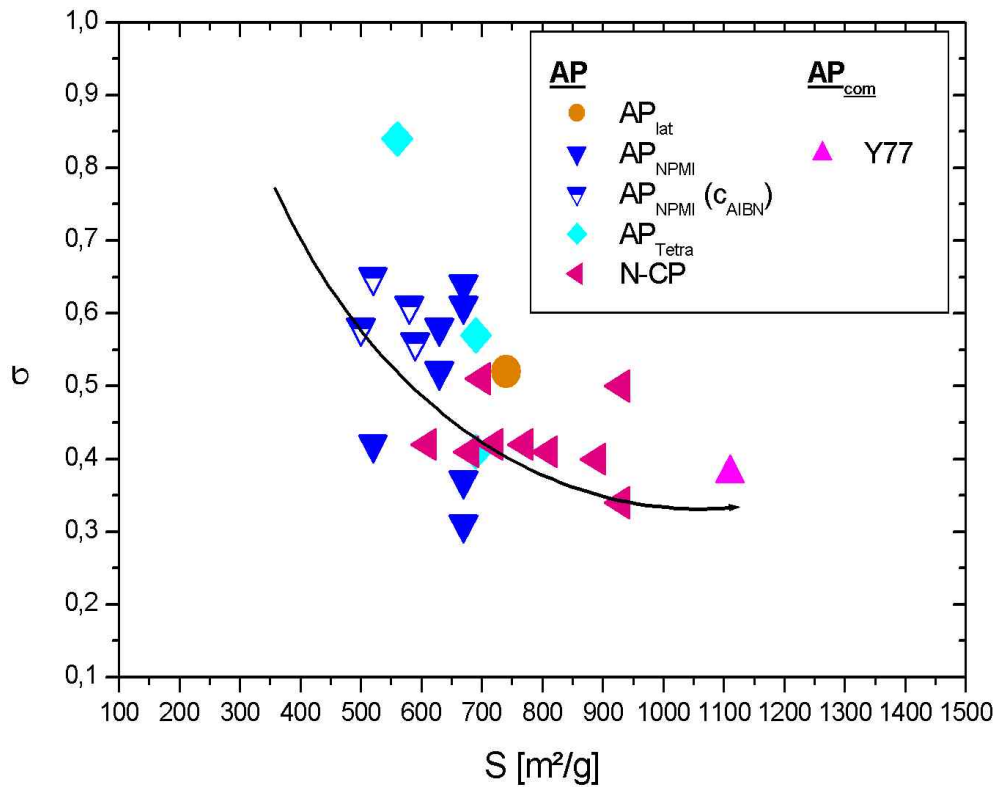
$$AP_{NPMI} < AP_{lat} < AP_{Tetra} < AP_{NPMI} (c_{AIBN}) < AP_{p-Cl} < Y77 < N-CP < BKK4$$

$K_F$  und  $1/n$  variieren für die verschiedenen AP bei  $T=20^\circ C$  und  $24^\circ C$  in dem Bereich:

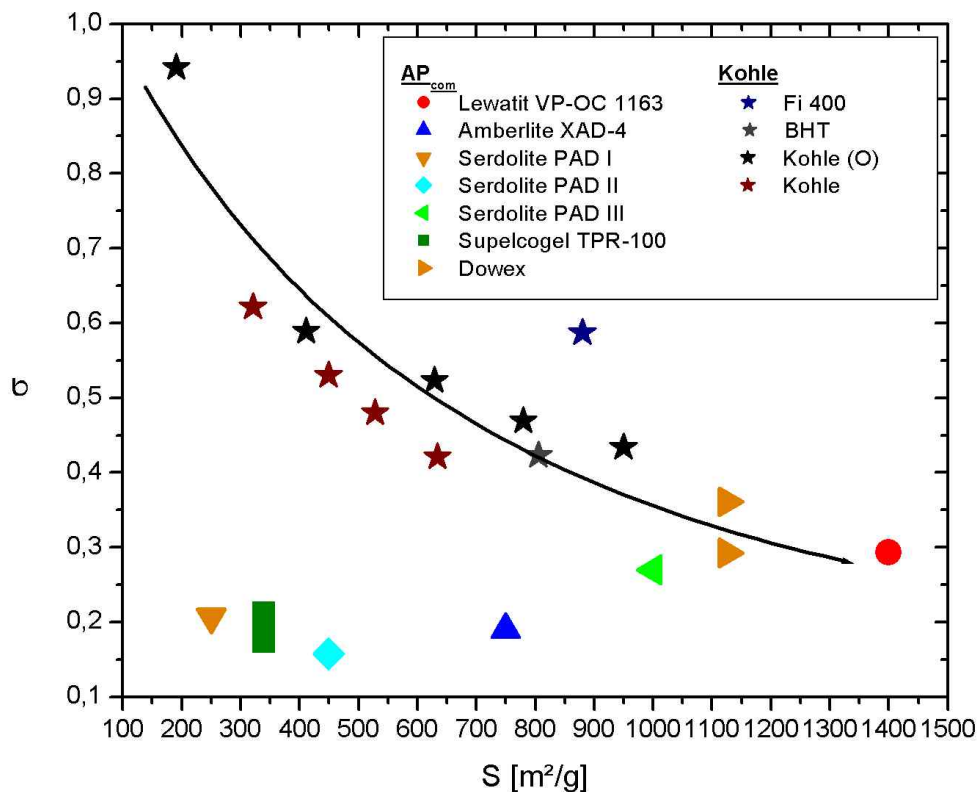
$K_F$		$1/n$	
• 0,03-0,14	$AP_{NPMI}$	0,3	BKK4
• 0,04-0,18	$AP_{p-Cl}$	0,44-0,57	N-CP
• 0,05-0,1	$AP_{Tetra}$	0,5-0,55	Y77
• 0,1	$AP_{lat}$	0,54-0,97	$AP_{p-Cl}$
• 0,13-0,16	$AP_{NPMI}$ , ( $c_{AIBN}=0,036-0,182\text{mol/l}$ ) ( $x_{NPMI}=12,3\text{mol\%}$ )	0,59-0,98	$AP_{NPMI}$
• 0,48-0,5	Y77	0,6-0,86	$AP_{Tetra}$
• 0,25-0,6	N-CP	0,64-0,67	$AP_{NPMI}$ ( $c_{AIBN}=0,036-0,182\text{mol/l}$ ) ( $x_{NPMI}=12,3\text{mol\%}$ )
• 1,2	BKK4	0,7	$AP_{lat}$

Mit Annahme, dass der Platzbedarf des adsorbierten Phenolmoleküls  $0,302\text{nm}^2$  beträgt /Singh (1996)/, kann die theoretische maximale Bedeckung  $q_0$  und damit der Bedeckungsgrad  $\sigma$  der Adsorbensoberfläche berechnet werden.

Mit steigender Vernetzung wird der Bedeckungsgrad  $\sigma$  kleiner. Die Zugänglichkeit des inneren Porensystems für die Phenolmoleküle wird durch kleinere Porenweiten  $w_p$  geringer. Das Makroporenvolumen der AP ist klein und damit auch der Anteil an Transportporen (Makroporen) (siehe Abschnitt 3.2.2). Der Anteil der Fläche  $\sigma$ , die mit einer monomolekularen Phenolschicht bedeckt ist, ist im Verhältnis zur gesamten zur Verfügung stehenden Oberfläche in den Abbildungen 3.6.3.6 und 3.6.3.7 dargestellt.



**Abb.3.6.3.6:** Bedeckungsgrad  $\sigma$  mit Phenol als Funktion der spezifischen Oberfläche der AP



**Abb.3.6.3.7:** Bedeckungsgrad  $\sigma$  mit Phenol als Funktion der spezifischen Oberfläche von unpolaren und polaren AP<sub>com</sub> : TPR-100, Lewatit VP-OC1163, Amberlit XAD-4, Serdolite PAD I-III /Wagner (2001)/, Dowex /Schueller (2001)/ und Kohlen: Fi400, BHT /Radeke (1990)/, Kohle und Kohle(O)/Teng (1998)/



Der Bedeckungsgrad der unpolaren AP<sub>com</sub> (PADI-III, XAD-4, TPR) und des polaren AP<sub>com</sub> (TPR-100) liegt im Bereich von 0,1-0,2. Die untersuchten AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Tetra</sub> und Y77 zeigen vergleichbare Bedeckungsgrade wie die hochvernetzten AP<sub>com</sub> (VP-OC, Dowex ).

Die AP<sub>NPMI</sub> erreichen im Bereich von S=500 bis 700m<sup>2</sup>/g gleiche Bedeckungsgrade wie die verschiedenen Kohlen. In diesem Bereich kann σ durch Einführung von polaren Gruppen in die AP in der Reihenfolge erhöht werden:

$$O_{\text{aliphatisch}} < N_{\text{aliphatisch}} + O_{\text{aliphatisch}} < Cl_{\text{aliphatisch}}$$

Der größte Teil der spezifischen Oberfläche ist in dem geringer vernetzten AP<sub>Tetra</sub> für Phenol zugänglich. Die Zugänglichkeit sinkt jedoch mit weiterer Vernetzung der N-CP.

Demnach scheint es nicht sehr zweckmäßig, die spezifische Oberfläche der AP weiter zu erhöhen.

### 3.3.3.2 Einfluss der Temperatur auf die Adsorption von Phenol

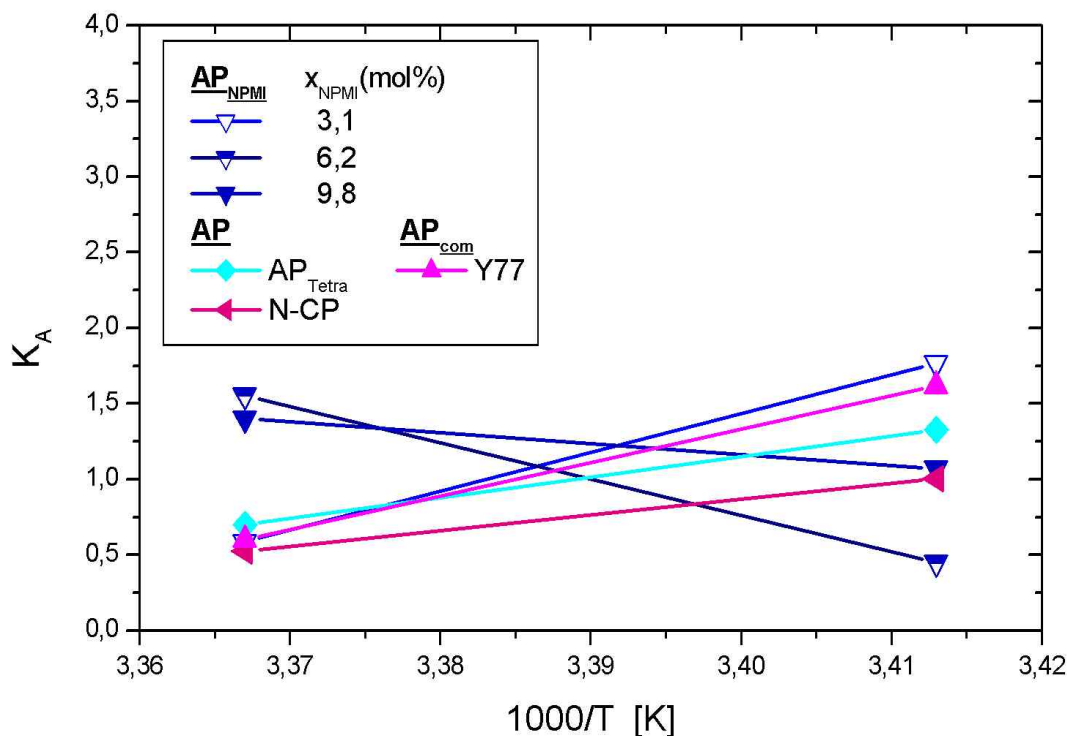
Um den Einfluss der Adsorptionstemperatur auf q<sub>m</sub> zu untersuchen, wurden die Adsorptionsversuche bei 20°C und 24°C durchgeführt. Die Adsorption kann mit Hilfe eines Reaktionsmodells beschrieben werden,

$$S_{\text{frei}} \leftrightarrow S_{\text{ads}} \quad (3-5)$$

Hierbei sind S<sub>frei</sub> die freie Oberfläche der AP, die nicht mit Phenol bedeckt bzw. unzugänglich für die Phenolmoleküle ist, und S<sub>ads</sub> die Oberfläche, die mit einer Monoschicht an Phenolmolekülen bedeckt ist. Das Gleichgewicht zwischen der Bildung beider Oberflächen kann durch eine Gleichgewichtskonstante K<sub>A</sub> beschrieben werden:

$$K_A = \frac{S_{\text{ads}}}{S_{\text{frei}}} = \frac{q_m}{(q_0 - q_m)} \quad (3-6)$$

wobei q<sub>0</sub> ist die theoretische maximale Bedeckung ist, die sich aus der spezifischen Oberfläche der AP und dem Platzbedarf der Phenolmoleküle ergibt. In der Abbildung Abb.3.6.3.8 sind die Gleichgewichtskonstanten K<sub>A</sub> der Adsorptionsisothermen von Phenol an den AP in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.



**Abb.3.6.3.8:** Gleichgewichtskonstanten  $K_A$  der Adsorptionsisothermen von Phenol an den AP in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie auch von Podlesnyuk et al. beschrieben wurde, nimmt die Adsorptionskapazität des unpolaren Y77 für Phenol aus wässriger Lösung mit steigender Temperatur ab /Podlesnyuk (1994)/.  $K_A$  der Adsorption von Phenol an den chlorhaltigen AP<sub>Tetra</sub> und N-CP wird auch mit steigender Temperatur ebenfalls kleiner, während  $K_A$  bei den AP<sub>NPMI</sub> in Abhängigkeit von  $x_{NPMI}$  im AP überwiegend steigt. Die Erhöhung von  $K_A$  mit steigender Temperatur kann durch Verringerung der Poren blockierenden Wassermolekülen verursacht werden, die eine höhere Affinität zu den Sauerstoffgruppen in den AP<sub>NPMI</sub> haben. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Teng et al bei der Untersuchung der Adsorption von Phenol an Aktivkohlen in Abhängigkeit von Sauerstoffgruppen im Kohlegerüst erhalten. Aktivkohlen mit Sauerstoffgruppen zeigen bei Erhöhung der Adsorptionstemperatur ein höheres  $q_m$ . /Teng (1998)/. Dadurch wird  $S_{ads}$  größer und die nicht zugängliche Oberfläche  $S_{frei}$  kleiner.

Die hochporösen AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Tetra</sub> und Y77 haben einen vergleichbaren Bedeckungsgraden wie die hochvernetzten AP<sub>com</sub>, während der Bedeckungsgrad der geringer vernetzten AP<sub>NPMI</sub> mit dem der Kohlen vergleichbar ist. Bei kleinen Phenolkonzentrationen bietet der Einsatz der N-CP zusammen mit Y77 eine Alternative zum Einsatz der Aktivkohle BKK4, obwohl diese in dem Konzentrationsbereich hervorragende Adsorptionskapazitäten aufweist. Der Vorteil der polymeren Adsorbentien liegt in der leichten Wiedergewinnung der adsorbierten Substanzen. Bei hohen Phenolkonzentrationen und Ausbildung einer molekularen Bedeckung der zugänglichen Oberfläche  $S_{ads}$  scheinen die AP<sub>NPMI</sub> besonders bei  $T > 20^\circ\text{C}$  hohe Adsorptionskapazitäten zu haben, die mit Y77 vergleichbar sind.

### 3.3.3.3 Zusammenfassung

Die spezifische Oberfläche, chemische Zusammensetzung und die Porenstruktur der AP haben einen großen Einfluss auf die Adsorptionskapazität der AP für Phenol aus wässriger Lösung. Die Adsorptionsisothermen der AP<sub>Tetra</sub>, N-CP, AP<sub>lat</sub>, AP<sub>NPMI</sub>, Y77 und BKK4 konnten mit dem Freundlich- und dem Langmuir-Modell ausgewertet werden. Eine Ausnahme bilden die AP<sub>p-Cl</sub> deren Isotherme nur mit dem Freundlich-Modell gut beschrieben werden konnten.

Bei kleinen Phenolkonzentrationen bietet der Einsatz der chlorhaltigen hochporösen N-CP zusammen mit Y77 eine Alternative zum Einsatz der Aktivkohle BKK4, obwohl diese in dem Konzentrationsbereich hervorragende Adsorptionskapazitäten aufweist. Der Vorteil der polymeren Adsorbentien liegt in der leichten Wiedergewinnung der adsorbierten Substanzen. Die Adsorptionskapazität der hochvernetzten AP steigt wie bei den AP<sub>com</sub> und Kohlen mit Erhöhung der spezifischen Oberfläche an, jedoch sinkt der Bedeckungsgrad der AP mit weiterer Vernetzung. Der größte Teil der spezifischen Oberfläche ist im Vergleich zu den anderen AP in dem geringer vernetzten chlorhaltigen AP<sub>Tetra</sub> für Phenol zugänglich. Demnach ist es nicht vorteilhaft, die spezifische Oberfläche der AP weiter zu erhöhen.

Bei unpolaren AP und AP mit aliphatisch gebundenem Chlor in der polymeren Matrix nimmt die Adsorptionskapazität für Phenol aus wässriger Lösung mit steigender Temperatur ab, während sie bei den sauerstoffhaltigen AP<sub>NPMI</sub> wie bei den Kohlen steigt. Ursache kann die Verringerung der Poren blockierenden Wassermolekülen bei steigender Temperatur sein, die eine höhere Affinität zu den Sauerstoffgruppen in den AP<sub>NPMI</sub> haben. Die AP<sub>NPMI</sub> können damit bei T>20°C hohe Adsorptionskapazitäten aufweisen, die mit AP<sub>com</sub> vergleichbar sind.

Durch Einführung von aliphatisch gebundenen Chlor- oder Sauerstoffgruppen in die polymere Matrix der AP kann die Adsorptionskapazität der AP mit hohen spezifischen Oberflächen für Phenol in wässriger Lösung erhöht werden. Die für diesen Adsorptionsprozess maßgeschneiderten AP zeigen vergleichbare Adsorptionskapazitäten für Phenol aus Abwässern wie die AP<sub>com</sub> mit höherer spezifischer Oberfläche.

### 3.3.4 Adsorption von reinen Gasen ( $N_2$ , $CHF_3$ , $C_2F_6$ und $SF_6$ ) in den AP im Vergleich zu Silikagelen (SBA-15 und SBA-15-HMDS)

In diesem Abschnitt wird die Adsorption von gasförmigen Stoffen an den hergestellten AP beschrieben und mit nativen und methylierten Silikagelen (SBA-15 und SBA-15-HMDS), Zeoliten und Kohlen verglichen. Native Silikagele (SBA-15) sind polare Adsorbentien, auf deren Oberfläche sich Hydroxygruppen befinden. Die nativen SBA-15 haben ein geordnetes Porensystem mit parallel zueinander angeordneten Poren einheitlicher Größe. Die nativen geordneten SBA-15 wurden nach der Vorschrift von Zhao et al. hergestellt (Zhao (1998)). In Abhängigkeit von den eingesetzten Pluronic (PEO-PPO-PEO Triblockcopolymer), den gewählten Polymerisationsbedingungen und Bedingungen der nachfolgenden Temperierung, erhält man SBA-15 mit unterschiedlich großen Porenweiten. In dieser Arbeit werden auch Adsorptionsversuche an nativen Silikagelen durchgeführt, die in Gegenwart von Pluronic P123 unter Zusatz von Trimethylbenzen nach der Vorschrift von Zhao hergestellt wurden. Sie haben kein geordnetes Porensystem wie die SBA-15 und werden in den folgenden Abschnitten als native ungeordnete SBA-15 bezeichnet. Die Reaktion der nativen SBA-15 mit HMDS führt zu Silikagelen (SBA-15-HMDS), deren Oberfläche vollständig mit unpolaren Methylgruppen bedeckt ist. Der Einfluss der chemischen Modifizierung der polymeren Matrix der AP auf die Adsorptionskapazität für die ausgewählten Adsorptive kann mit dem Einfluss der Hydroxy- und Methylgruppen der SBA-15 und SBA-15-HMDS verglichen werden. Das Adsorptionsgleichgewicht der Gase (Adsorptive) wird in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche  $S$ , Porengröße  $w_p$ , der chemischen Zusammensetzung der AP und Silikagele und der Temperatur bestimmt. Als Adsorptive wurden Stickstoff ( $N_2$ ), Trifluormethan ( $CHF_3$ ), Hexafluorethan ( $C_2F_6$ ) und Schwefelhexafluorid ( $SF_6$ ) ausgewählt. Bei den Untersuchungen stand die Charakterisierung der Struktur und der Adsorptionskapazität der AP für das jeweilige Adsorptiv im Vordergrund. Gleichzeitig wurde auch die Verschiebung der Gas-Flüssigkeit-Phasengrenzlinie der Adsorptive im Porensystem der AP untersucht. Die Adsorption der Gase wurde bis zum Sättigungsdampfdruck  $p_0$  der Adsorptive bei der entsprechenden Temperatur durchgeführt.

Die Auswertung der Adsorptionsuntersuchungen wurde in drei Abschnitte geteilt:

- Charakterisierung der kritischen Hysteresetemperatur der Adsorptive im Porensystem der Adsorbentien
- Untersuchung der maximalen Beladung  $a_{\max}$  ( $p/p_0 \rightarrow 1$ ) nach vollständiger Porenfüllung der Adsorbentien
- Untersuchung der Wechselwirkung der Adsorptive mit der Oberfläche der Adsorbentien

In der Tabelle 3.6.4.1 sind die physikalischen Eigenschaften der Adsorptive und in der Tabelle 3.6.4.2 die Eigenschaften der ausgewählten latent porösen und modifizierten AP ( $AP_{\text{lat}}$ ,  $AP_{\text{P-Cl}}$ ,  $AP_{\text{Tetra}}$  (A-CP))

und N-CP) im Vergleich zu nativen Silikagelen (SBA-15) und vollständig methylierten Silikagelen (SBA-15-HMDS) zusammengefasst.

**Tab.3.6.4.1:** Querschnittsfläche der Moleküle  $\sigma$ , Moleküldurchmesser  $\delta$ , Dipolmoment  $\mu$ , Polarisierbarkeitsvolumen  $\alpha'$ , kritische Temperatur  $T_C$  und kritischer Druck  $p_C$  der Adsorptive /Handbook of chemistry and physics, McClellan (1967)/

Adsorptive	$\sigma$ (nm) <sup>2</sup>	$\delta$ (nm)	$\mu$ (D)	$\alpha'$ (10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> )	$T_C$ (K)	$p_C$ (bar)
N <sub>2</sub>	0,16		0	1,74	126,26	33,99
CHF <sub>3</sub>	Ca 0,20	0,42	1,65	3,5	299,5	48,7
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	0,31	ca 0,5	0	6,8	293,04	30,42
SF <sub>6</sub>	0,33	0,54	0	6,54	318,7	37,95

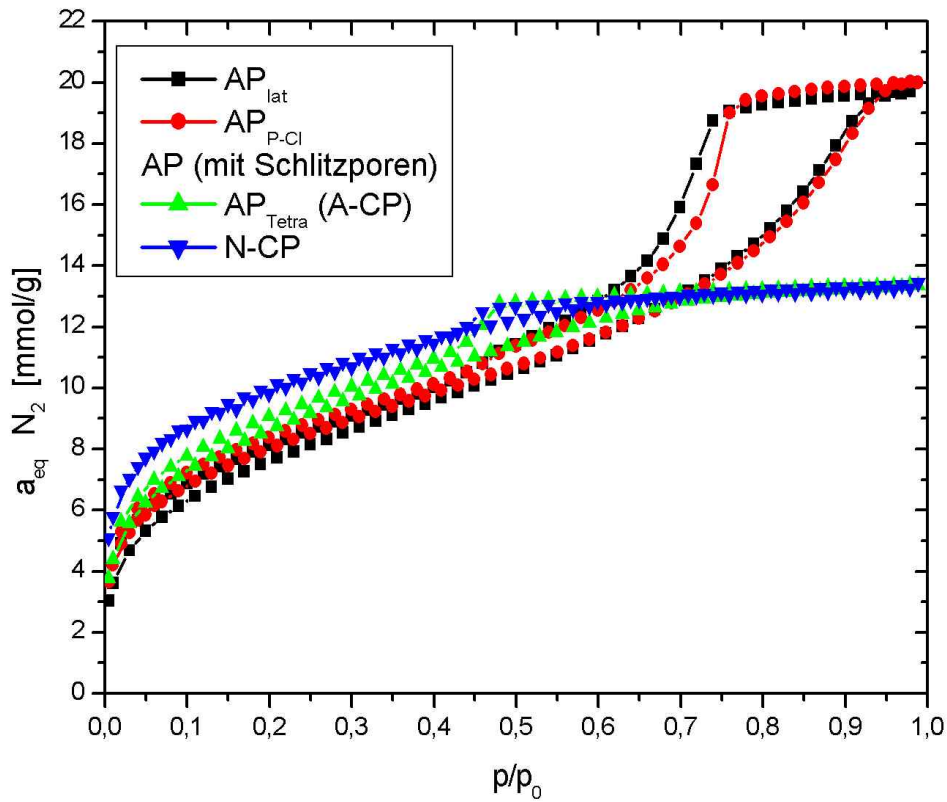
**Tab.3.6.4.2:** Spezifische Oberfläche S, Porenvolumen  $V_p$ , Porengröße  $w_p$  und Chlorgehalt  $w_{Cl}$  ausgewählter AP und nativer und methylierter Silikagele (SBA-15 und SBA-15-HMDS)

Adsorbenzien	S (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$w_p$ (nm)	$w_{Cl}$ (%)
<b>AP</b>				
AP <sub>lat</sub>	704	0,654	<25	/
AP <sub>p-Cl</sub>	665	0,697	<30	2,0
AP <sub>Tetra</sub> (A-CP)	730	0,466	<10	10,3
N-CP	890	0,469	<10	6,0
<b>natives ungeordnetes Silikagel (SBA-15)</b>				
Goete	391	0,645	<25	/
PLE	480	0,566	ca. 18	/
XLC-AS /Schreiber (2002)/	764	1,06	8,1	/
<b>natives geordnetes Silikagel (SBA-15)</b>				
PSG-AS /Schreiber (2002)/	909	1,518	11,7	/
<b>methyliertes geordnetes Silikagel (SBA-15-HMDS)</b>				
PSG-HMDS	415	0,826	10,5	/

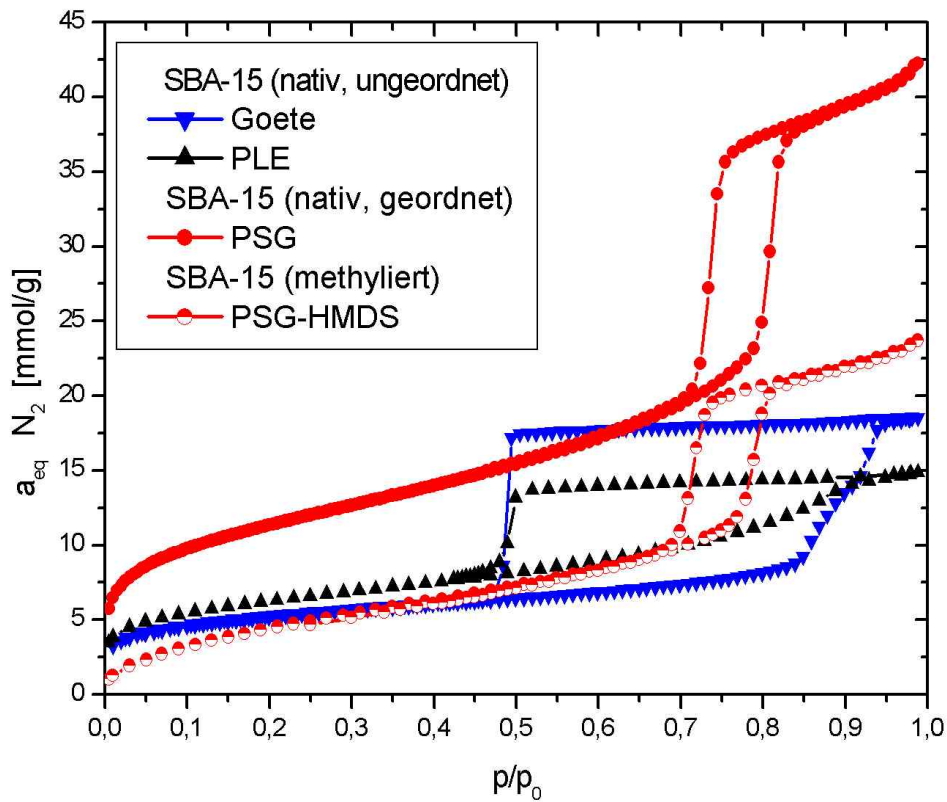
Eine Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften weiterer AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS, an denen vollständige Adsorptionsisothermen von N<sub>2</sub> aufgenommen wurden, ist in den Tabellen 6.6.1 und 6.6.2 (Anhang 6) zu finden.

### • Adsorption von N<sub>2</sub>

Im Vordergrund der Untersuchungen zur Adsorption von N<sub>2</sub> stand die Charakterisierung der Porenstruktur der AP, wie z.B. die spezifische Oberfläche S, das Porenvolumen  $V_p$ , die Porengröße  $w_p$  und Porengrößenverteilung (siehe Abschnitt 3.4). In den vorherigen Abschnitten konnte eine Reihe von Untersuchungsergebnissen diesen Materialeigenschaften zugeordnet werden. An den in Tabelle 3.6.4.2 und in den Tabellen 6.6.1 und 6.6.2 (Anhang 6) aufgeführten Adsorbenzien wurden vollständige Adsorptions- und Desorptionsisothermen von N<sub>2</sub> bei 77K mit der Sorptionsapparatur Gemini 2375 im Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin aufgenommen (Abb.3.6.4.1 und 3.6.4.2).



**Abb. 3.6.4.1:** Adsorptionsisothermen von N<sub>2</sub> bei 77K an dem unpolaren latent porösen AP<sub>lat</sub>, den chlorhaltigen latent porösen AP<sub>P-Cl</sub> und AP<sub>Tetra</sub> und dem nachvernetzten chlorhaltigen N-CP

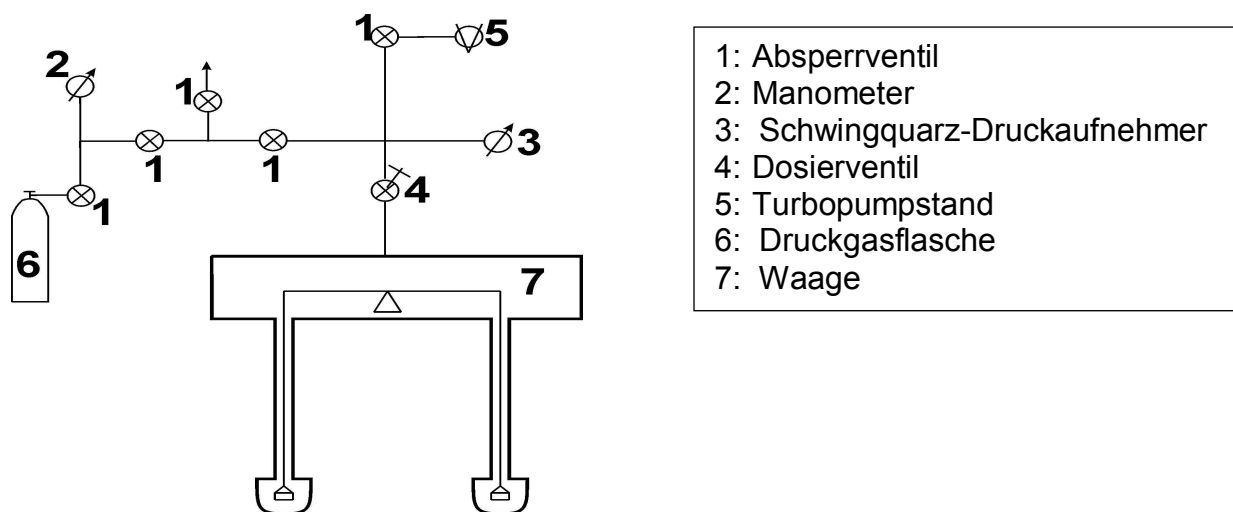


**Abb. 3.6.4.2:** Adsorptionsisothermen von N<sub>2</sub> bei 77K an ausgewählten nativen SBA-15 (Goete, PLE und PSG) und vollständig methyliertem SBA-15-HMDS (PSG-HMDS)

Die Form der Adsorptionsisothermen von  $N_2$  an den  $AP_{lat}$  und  $AP_{p-Cl}$  ist typisch für Adsorbentien mit unterschiedlichen Porengrößen und einer breiten Porengrößenverteilung und ist vergleichbar mit der von nativen ungeordneten SBA-15-Materialien. Wie von Schreiber und Reinhardt beschrieben wurde, zeigen die Adsorptionsuntersuchungen an diesen ungeordneten Silikagelen keine deutlich ansteigende Kondensationsstufe, sondern eine flach ansteigende /Schreiber, Reinhardt (2002)/. In dieser Arbeit untersuchte native geordnete SBA-15 und vollständig methylierte SBA-15-HMDS zeigen deutliche, parallel zueinander verlaufende Kondensations- und Desorptionsstufen. AP, die in Gegenwart von Tetrachlormethan als Porogen hergestellt und dann weiter vernetzt wurden ( $AP_{Tetra}$  und N-CP), zeigen keine deutlich ausgeprägte Desorptionsstufe. Sie verläuft bis in den kleinen Relativdruckbereich  $p/p_0$  parallel zu der breiten Kondensationsstufe, was darauf hindeutet, dass das Porensystem der  $AP_{Tetra}$  und N-CP aus Schlitzporen besteht.

#### • Adsorption von $CHF_3$ , $C_2F_6$ und $SF_6$

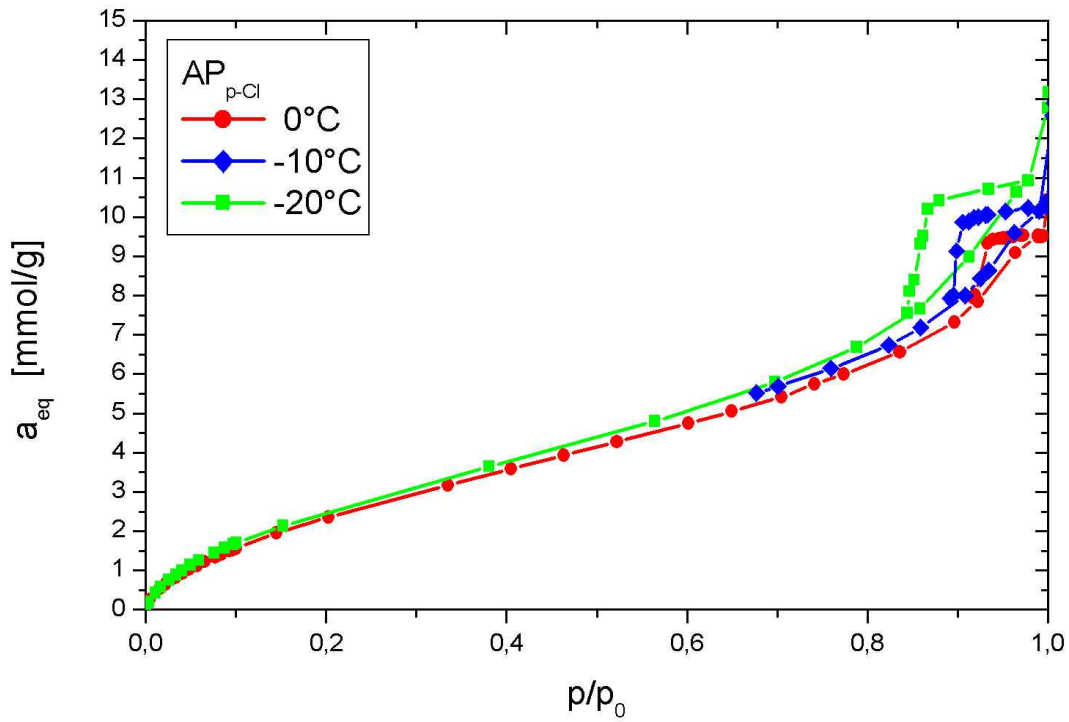
Weitere Adsorptionsisothermen wurden mit  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  an den AP im Vergleich zu SBA-15 und SBA-15-HMDS im Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin aufgenommen und mit Adsorptionsisothermen verschiedener Gase an Silikagelen, Zeoliten und Kohlen verglichen. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen von  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  an den Adsorbentien wurden mit Hilfe einer gravimetrischen Sorptionsapparatur (Hochdruckmikrowaage), die für die Adsorptionsmessungen zur Verfügung stand, in einem Temperaturbereich von  $-60^\circ C$  bis  $10^\circ C$  durchgeführt.



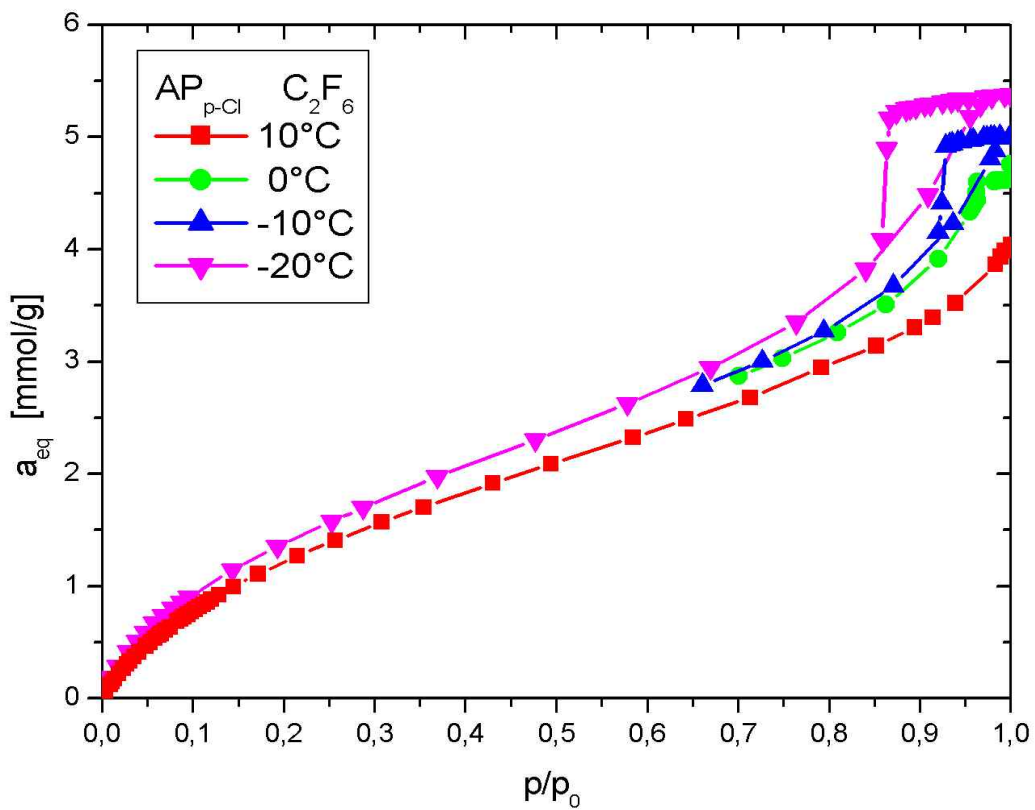
**Abb. 3.6.4.3:** Aufbau der Hochdruckmikrowaage (Abb./ Schreiber (2002)/)

Die Gleichgewichtsbeladung  $a_{eq}$  wurde in Abhängigkeit von dem eingestellten Relativdruck  $p/p_0$  ermittelt und die Isothermen von  $CHF_3$  und  $C_2F_6$  an dem  $AP_{p-Cl}$  ( $x_{p-Cl}=6,6\text{mol}\%$ ) im Vergleich zu dem nativen ungeordneten SBA-15 (PLE) in einem maximalen Temperaturbereich von  $T=-60^\circ C$  bis  $10^\circ C$  in den Abbildungen 3.6.4.4 bis 3.6.4.7 dargestellt. Die Isothermen von  $CHF_3$  und  $C_2F_6$  an dem  $AP_{lat}$ , dem nativen ungeordneten SBA-15 (Goete) und dem vollständig methylierten SBA-15-HMDS

(PSG-HMDS) bei verschiedenen Temperaturen sind in den Abbildungen 6.6.1 bis 6.6.4 (Anhang 6) zu finden.

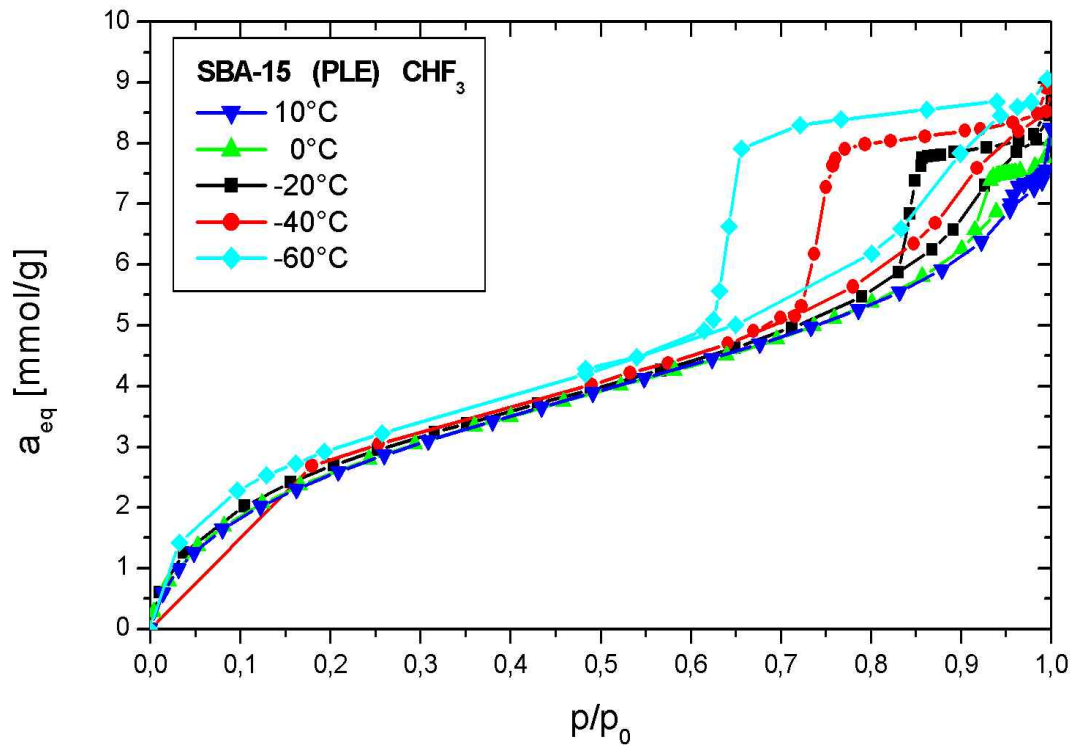


**Abb.3.6.4.4:** Adsorptionsisothermen von  $\text{CHF}_3$  bei  $T = -20^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$  an dem  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$

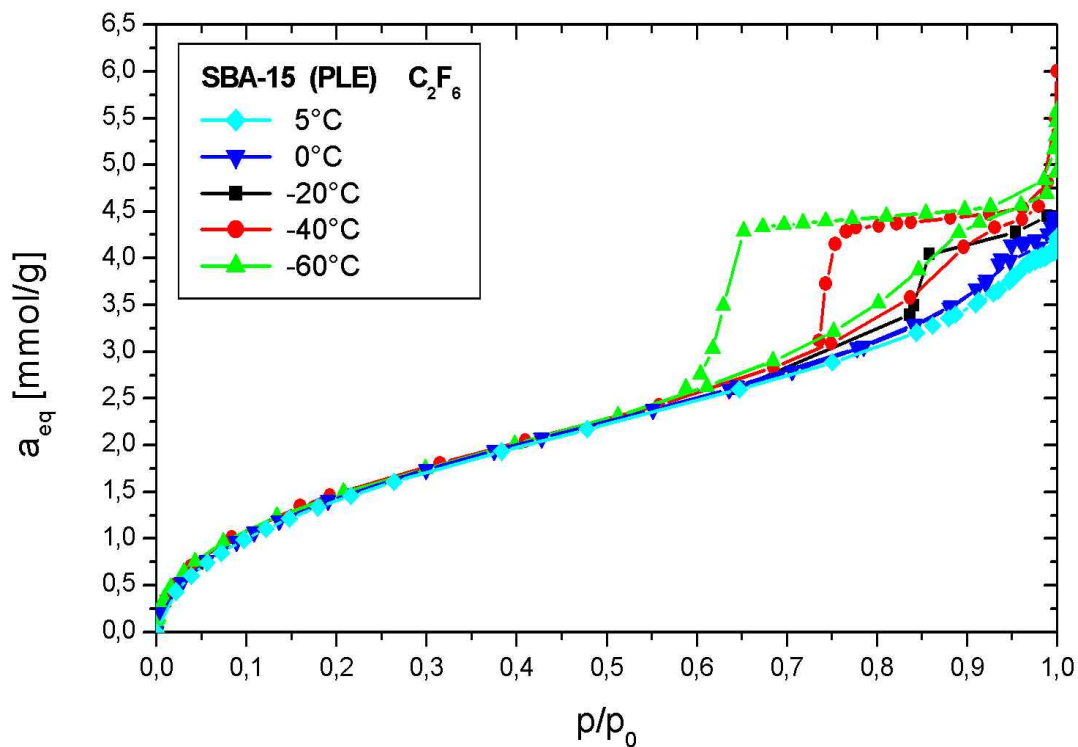


**Abb.3.6.4.5:** Adsorptionsisothermen von  $\text{C}_2\text{F}_6$  bei  $T = -20^\circ\text{C}$  bis  $10^\circ\text{C}$  an dem  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$





**Abb.3.6.4.6:** Adsorptionsisothermen von  $\text{CHF}_3$  bei  $T = -60^\circ\text{C}$  bis  $10^\circ\text{C}$  an dem nativen ungeordneten SBA-15 (PLE)



**Abb.3.6.4.7:** Adsorptionsisothermen von  $\text{C}_2\text{F}_6$  bei  $T = -60^\circ\text{C}$  bis  $5^\circ\text{C}$  an dem nativen ungeordneten SBA-15 (PLE)

Im Gegensatz zur Kondensationsstufe, deren Ausdehnung von den tatsächlichen  $w_p$  der Adsorbenzien abhängt, ist die Desorptionsstufe der Isotherme von der Größe der Porenöffnungen im Porensystem der Adsorbenzien abhängig. In dem ungeordneten Porensystem der AP ist die Porenform nicht einheitlich, sondern es sind breite Poren zum Teil nur durch enge Porenöffnungen zugänglich (ink bottle effekt) (siehe Abschnitt 3.2.2). Da die Poren auch durch ein Porennetzwerk miteinander verbunden sind, werden dadurch auch Netzwerkeffekte auftreten. In den nativen ungeordneten SBA-15 (PLE, Goete), den nativen geordneten SBA-15 (PSG-AS) und methyliertem SBA-15-HMDS (PSG-HMDS) haben die Poren eine einheitliche Porengröße und sind parallel zueinander angeordnet, so dass Netzwerkeffekte ausgeschlossen werden können. Diese Adsorbenzien zeigen aber vergleichbare Adsorptionsisothermen wie das unpolare latent poröse  $AP_{lat}$  und das chlorhaltige latent poröse  $AP_{p-Cl}$ .

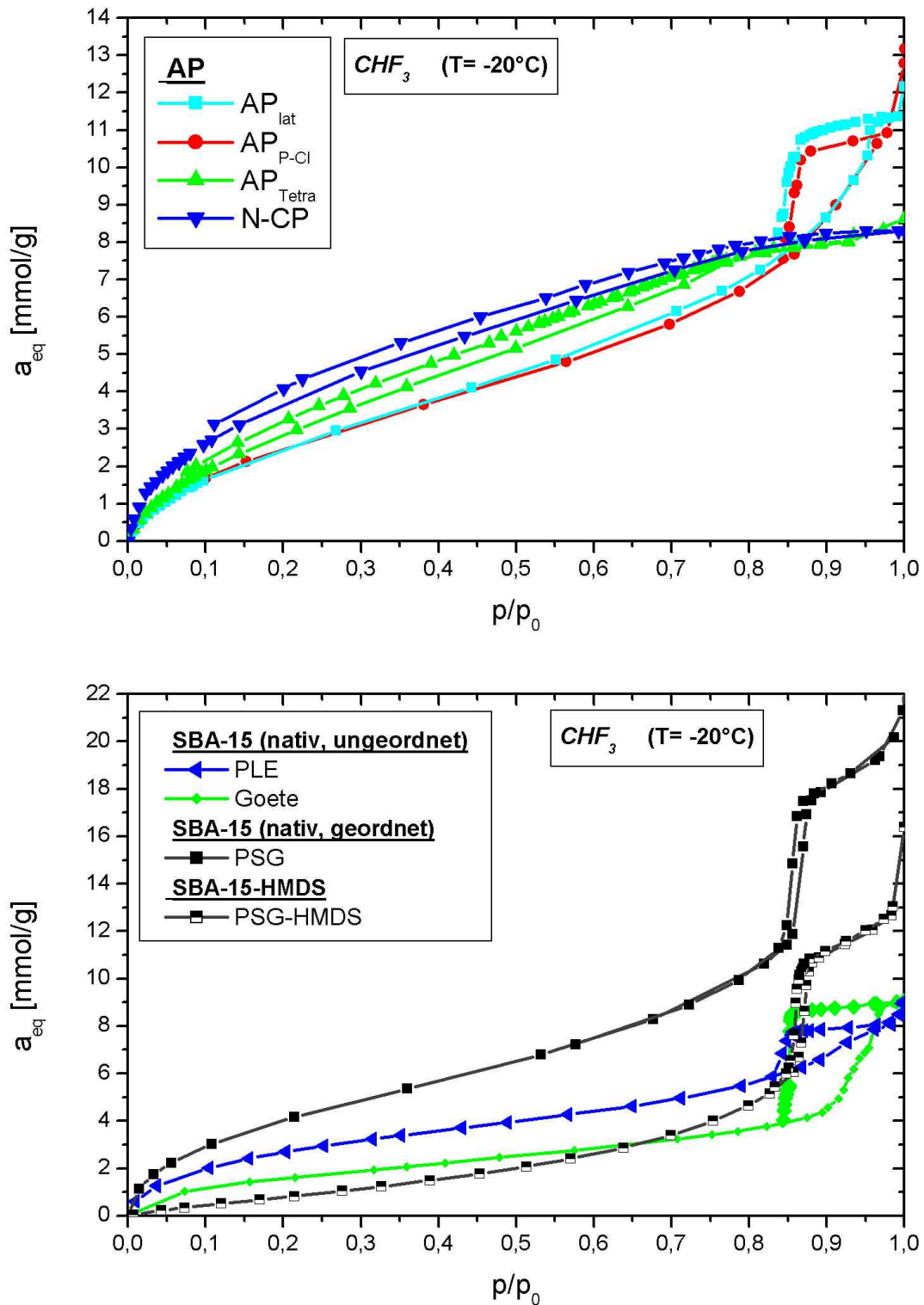
### 3.3.4.1 Kritische Hysteresetemperatur von $CHF_3$ und $C_2F_6$ in dem Porensystem der AP und Silikagele

Mit der Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurde der Temperaturbereich der kritischen Hysteresetemperatur  $T_H$  der Adsorptive in dem Porensystem der Adsorbenzien ermittelt. Bei der kritischen Hysteresetemperatur  $T_H$  fallen die Kondensations- und Desorptionsstufe der Adsorptionsisotherme zusammen. Die Kenntnis von  $T_H$  ist von Bedeutung, wenn das Adsorpt aus den Poren entfernt und beladene AP regeneriert werden soll. Bei Erhöhung der Temperatur von  $-20^\circ C$  auf  $10^\circ C$  wird die maximale Beladung  $a_{max}$  der AP und der nativen ungeordneten SBA-15 (PLE und Goete) und des methyliertem SBA-15-HMDS (PSG-HMDS) wie erwartet geringer. Gleichzeitig wird die Adsorptionshysterese kleiner, bis sie bei der kritischen Hysteresetemperatur in Abhängigkeit von der Porengröße und Porengrößenverteilung der Adsorbenzien verschwindet. Da die AP eine breite Porengrößenverteilung aufweisen, kann nur der Temperaturbereich angegeben werden, in dem  $T_H$  zu finden ist:

AP	$CHF_3$	$C_2F_6$
$AP_{p-Cl}$ :	$>0^\circ C$	ca. $0^\circ C$
$AP_{lat}$ :		$>0^\circ C$
<b>SBA-15</b>		
PLE :	$>10^\circ C$	ca. $5^\circ C$
Goete:	$> 0^\circ C$	ca. $10^\circ C$
<b>SBA-15-HMDS</b>		
PSG-HMDS:	ca. $-10^\circ C$	

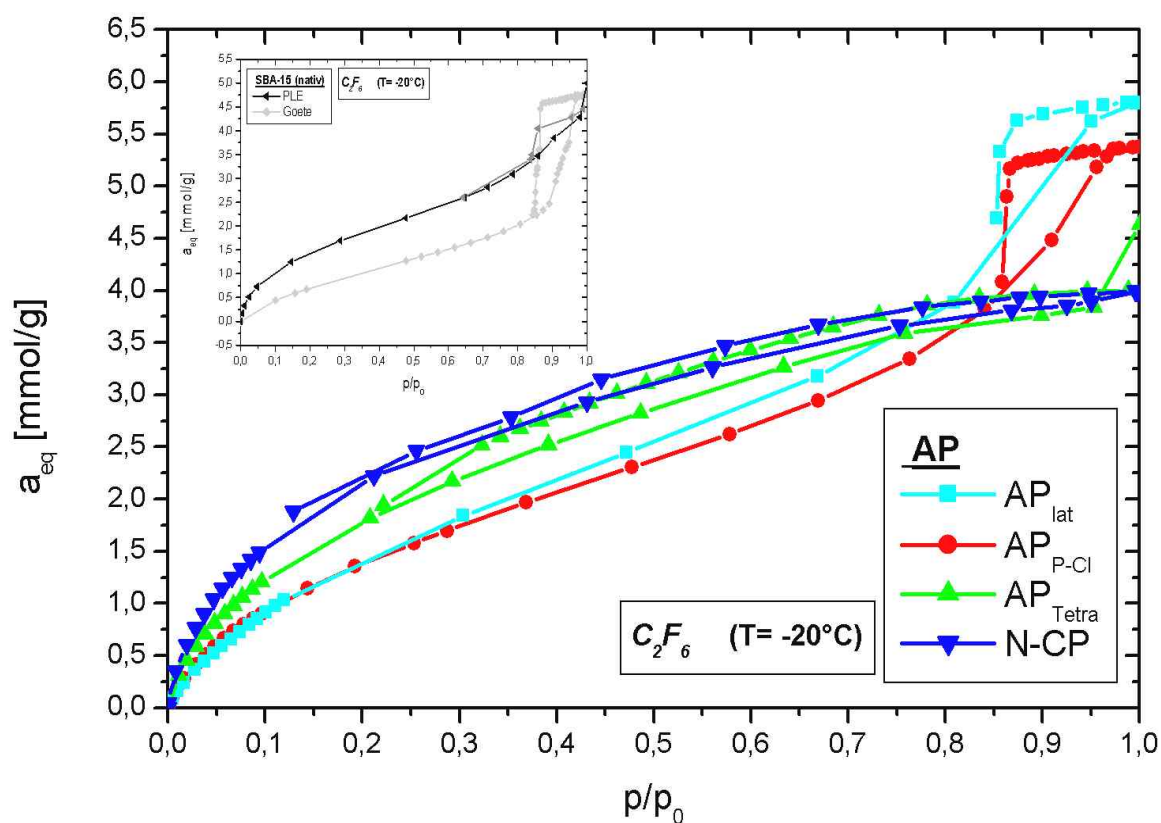
Um die Adsorption von verschiedenen Adsorptiven ( $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$ ) an den unterschiedlich modifizierten AP und den nativen SBA-15 (Goete, PLE, PSG-AS und XLC-AS) und methyliertem SBA-15-HMDS (PSG-HMDS) vergleichen zu können, wurden die weiteren Adsorptionsversuche bei

konstanter Temperatur unterhalb der kritischen Hysteresetemperatur ( $T = -20^\circ\text{C} < T_H$ ) durchgeführt (Abb.3.6.4.8 und 3.6.4.9).



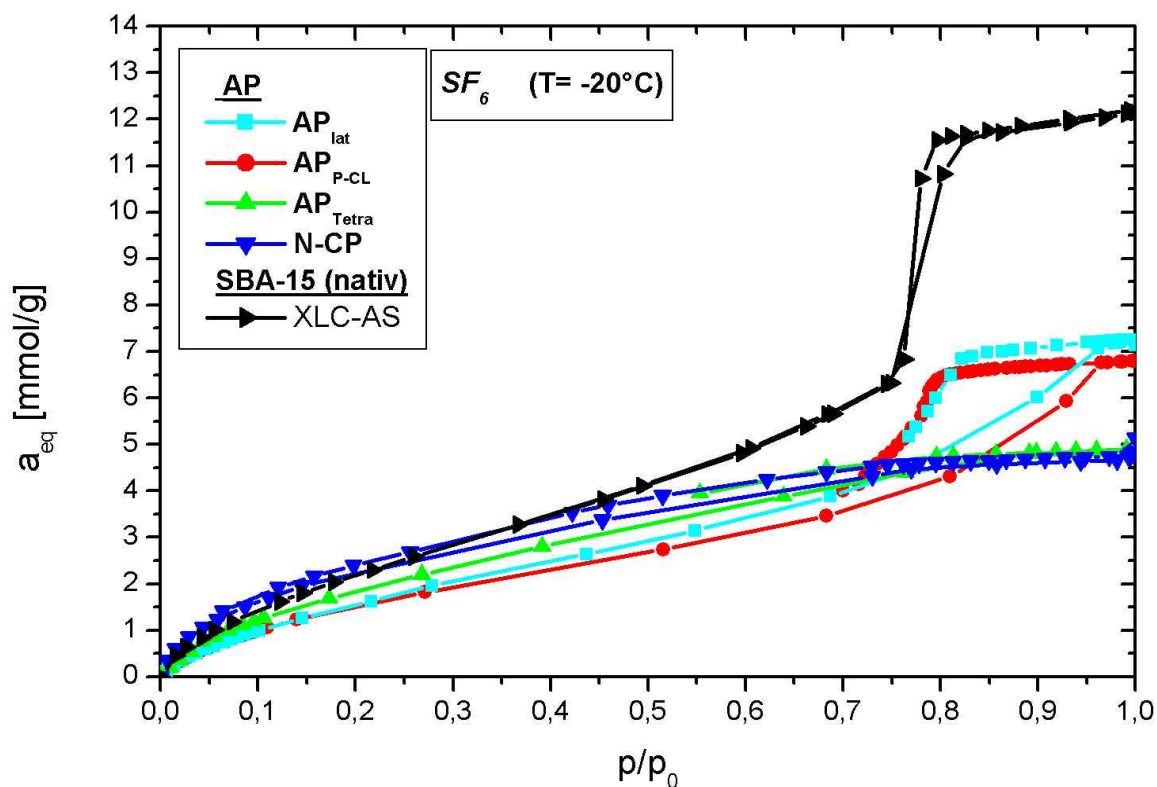
**Abb.3.6.4.8:** oben: Adsorptionsisothermen von  $\text{CHF}_3$  an den AP ( $\text{AP}_{\text{lat}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP ( $x_{\text{DVB}}=80,7\text{mol}\%$ ) und  $\text{AP}_{\text{P-Cl}}$  ( $x_{\text{P-Cl}}=6,6\text{mol}\%$ ))

unten: Adsorptionsisothermen von  $\text{CHF}_3$  an den SBA-15 (Goete, PLE und PSG-AS) und SBA-15-HMDS (PSG-HMDS) (PSG-AS /Schreiber (2002)/)



**Abb.3.6.4.9a:** Adsorptionsisothermen von  $C_2F_6$  an den AP ( $AP_{lat}$ ,  $AP_{Tetra}$  und N-CP ( $x_{DVB}=80,7\text{mol}\%$ ) und  $AP_{p-Cl}$  ( $x_{p-Cl}=6,6\text{mol}\%$ )

Insert: Adsorptionsisothermen von  $C_2F_6$  an den SBA-15 (Goete und PLE)



**Abb.3.6.4.9b:** Adsorptionsisothermen von  $SF_6$  an AP ( $AP_{lat}$ ,  $AP_{Tetra}$  und N-CP ( $x_{DVB}=80,7\text{mol}\%$ ) und  $AP_{p-Cl}$  ( $x_{DVB}=75,2\text{mol}\%$ ,  $x_{p-Cl}=6,6\text{mol}\%$ ) im Vergleich zu SBA-15 (XLC-AS /Schreiber (2002)/)

Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  sind sowohl die Kondensationsstufen gut erkennbar, zum anderen treten bei den latent porösen  $\text{AP}_{\text{lat}}$ , dem chlorhaltigen latent porösen  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  und bei den SBA-15 und SBA-15-HMDS gut sichtbare Adsorptionshysteresen auf. Das chlorhaltige latent poröse  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und das chlorhaltige nachvernetzte N-CP haben hohe spezifische Oberflächen ( $S=730\text{-}890\text{m}^2/\text{g}$ ). Die Herstellung der AP in Gegenwart von chlorhaltigen Porogenen und die Nachvernetzung der  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  (A-CP) ermöglicht es, den Anteil an sehr kleinen Mikroporen in der polymeren Matrix zu erhöhen (siehe Abschnitt 3.2.2).  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP haben sehr kleine Mikroporen und enge Schlitzporen im Porensystem, die die Ursache für die fehlende Kondensationsstufe und die stark abgeflachte Hysterese sind.

### 3.3.4.2 Speicherkapazität der AP und Silikagele bei vollständiger Porenfüllung

Es war zu erwarten, dass die maximale Beladung bzw. Speicherkapazität  $a_{\text{max}}$  für die Gase ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$ ) bei vollständiger Porenfüllung in Abhängigkeit von der Temperatur mit dem Porenvolumen  $V_p$  (siehe Abschnitt 3.4) der AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS bei  $p/p_0 \rightarrow 1$  von  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  bis PSG-AS ansteigt:

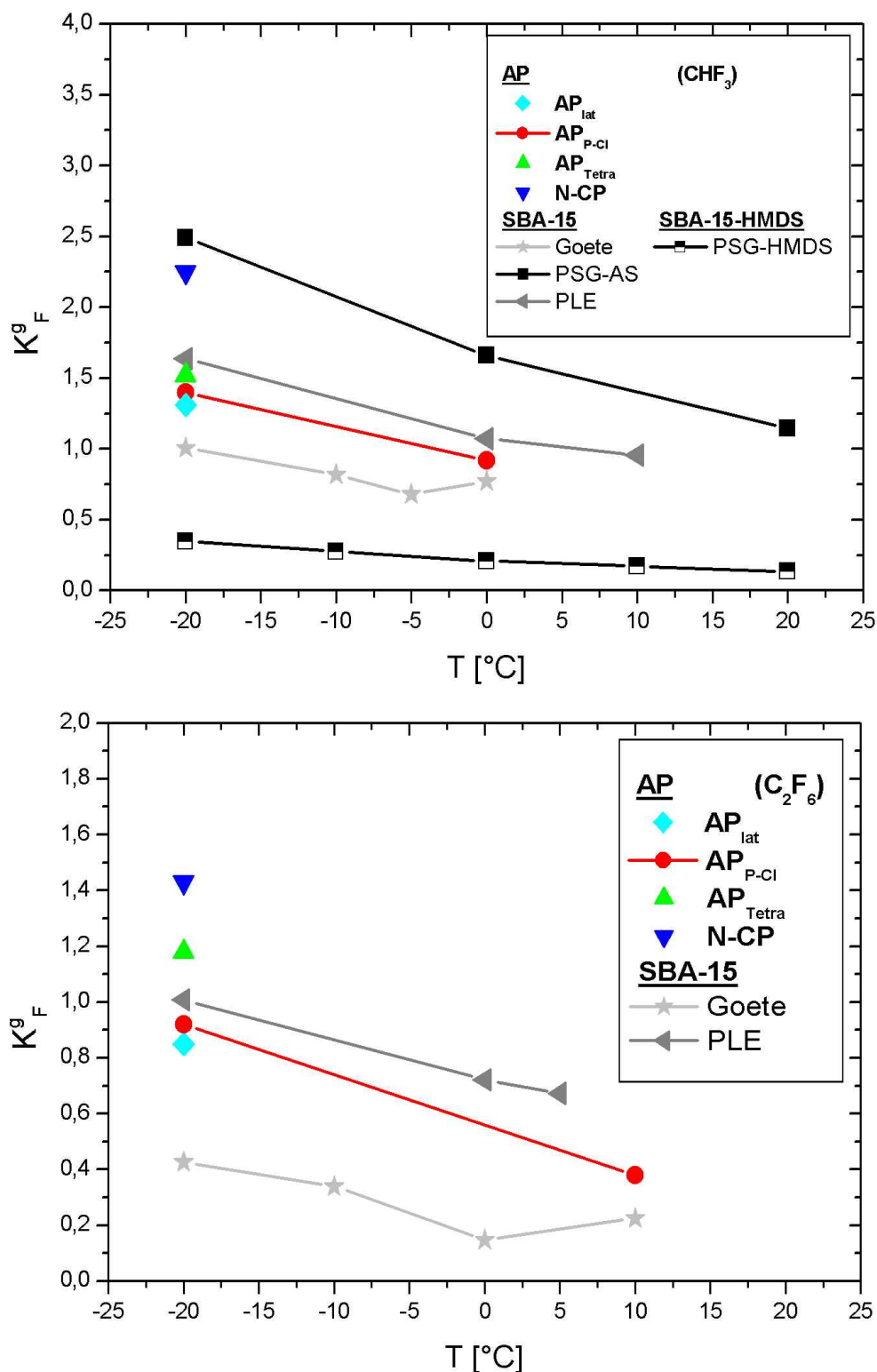
$\text{N}_2(V_p)$ :  $\text{AP}_{\text{Tetra}} \leq \text{N-CP} \rightarrow \text{PLE} \rightarrow \text{Goete} \leq \text{AP}_{\text{lat}} \rightarrow \text{AP}_{\text{p-Cl}} \rightarrow \text{PSG-HMDS} \rightarrow \text{XLC-AS} \rightarrow \text{PSG-AS}$

Die Speicherkapazität  $a_{\text{max}}$  von  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP ist geringer als von  $\text{AP}_{\text{lat}}$  und  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$ . Die Ursache dafür ist in dem grösseren Porenvolumen  $V_p$  der  $\text{AP}_{\text{lat}}$  und  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  zu finden. Die  $\text{AP}_{\text{lat}}$  und  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  könnten sich bei vollständiger Porenfüllung als Speichermedium für ausgewählte Gase eignen, da sie große  $V_p$  haben und sich im Vergleich zu Aktivkohlen vollständig regenerieren lassen. Die Temperatur zur Speicherung der Adsorptive sollte unterhalb der kritischen Hysteresetemperatur liegen ( $T < T_H$ ), da die Desorption in einem breiteren Relativdruckbereich ( $p/p_0 \leq 1$ ) bzw. durch Variation der Temperatur in einem größeren Temperaturbereich durchgeführt werden kann. Ausserdem steigt die Speicherkapazität  $a_{\text{max}}$  für die Adsorptive bei Verringerung der Temperatur.

### 3.3.4.3 Adsorptionskapazität der AP und Silikagele; Auswertung mit dem Freundlich-Modell

Im kleinen Relativdruckbereich ( $p/p_0 < 0,3$ ), vor Beginn der Kondensationsstufe in den Isothermen, wurden die Adsorptionsisothermen von  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$  nach dem Freundlich-Modell für gasförmige Adsorptive ausgewertet (Abb. 3.6.4.10). Bei Ansatz der Freundlich-Isothermen mit  $p/p_0$  wäre  $K_F^g$  ein Sättigungswert, da jedoch die Freundlich-Isotherme in Abhängigkeit von dem Druck  $p$  eingesetzt wird, verwendet wird hier ebenfalls der  $K_F^g$ -Wert als grobes Maß für die technisch nutzbare

Adsorptionskapazität. In Tabelle 6.6.3 (Anhang 6) sind die Freundlich-Konstanten  $K_F^g$  und  $1/n$  zusammengefasst.



**Abb.3.6.4.10:** oben:  $K_F^g$  der Adsorptionsisothermen von  $\text{CHF}_3$  an AP (AP<sub>lat</sub>, AP<sub>p-Cl</sub>, AP<sub>Tetra</sub> und N-CP), nativen SBA-15 (PLE und Goete) und vollständig methyliertem SBA-15-HMDS (PSG-HMDS); (PSG-AS /Schreiber (2002)/)

unten:  $K_F^g$  der Adsorptionsisothermen von  $\text{C}_2\text{F}_6$  an AP (AP<sub>lat</sub>, AP<sub>p-Cl</sub>, AP<sub>Tetra</sub> und N-CP) und nativen SBA-15 (PLE und Goete)

Die Adsorptionskapazität  $K_F^g$  der Adsorbentien für die Adsorptive wird mit steigender Temperatur kleiner. Bei  $-20^\circ\text{C}$  steigt  $K_F^g$  in der Reihenfolge der Adsorptive und Adsorbentien:

$\text{C}_2\text{F}_6$ : Goete <  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  <  $\text{AP}_{\text{lat}}$  <  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  < N-CP < PLE

↓

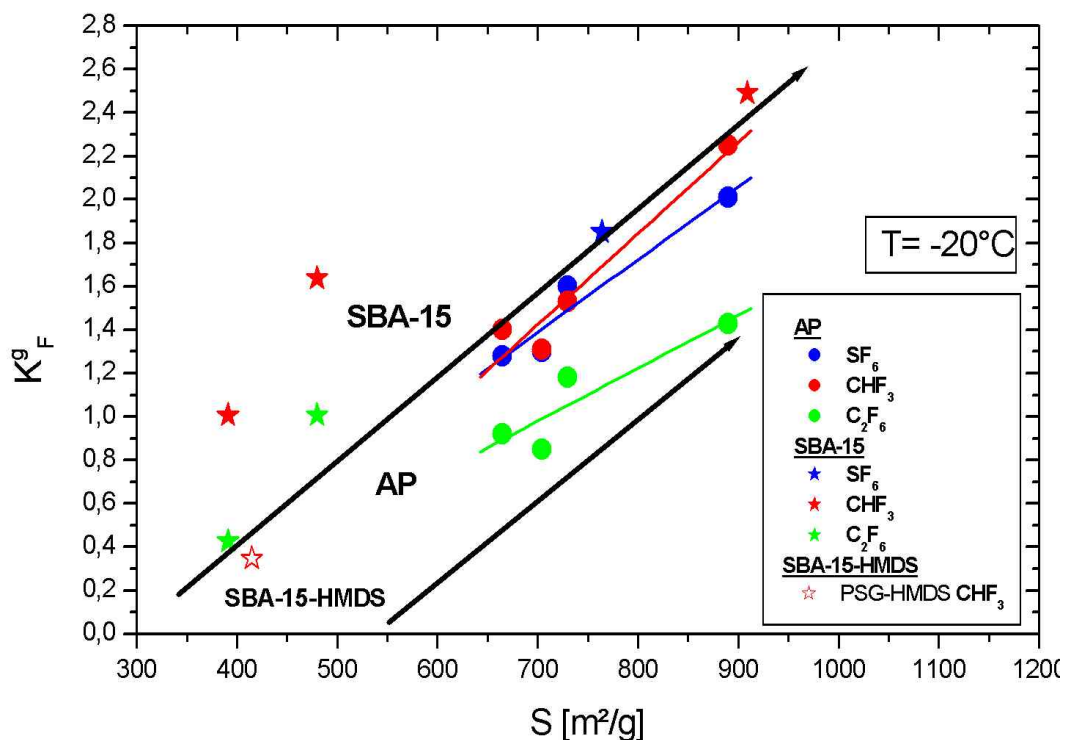
$\text{SF}_6$ :  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  <  $\text{AP}_{\text{lat}}$  <  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  < XLC-AS < N-CP

↓

$\text{CHF}_3$ : PSG-HMDS < Goete <  $\text{AP}_{\text{lat}}$  <  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  <  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  < PLE < N-CP < PSG-AS

$\text{CHF}_3$  ist im Vergleich zu  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$  ein polares Gas. Native SBA-15 (PLE und PSG-AS) mit Hydroxygruppen auf der Oberfläche und hochvernetzte AP ( $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP) mit aliphatisch gebundenen Chloratomen in der polymeren Matrix weisen die höchsten  $K_F^g$ -Werte auf, gefolgt von  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$  mit aromatisch gebundenen Chlor und dem unpolaren latent porösen  $\text{AP}_{\text{lat}}$ . Die vollständig methylierte Oberfläche des SBA-15-HMDS (PSG-HMDS) führt zu den kleinsten  $K_F^g$ .

$\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$  sind unpolare Gase. Bei diesen Gasen führt die unpolare Matrix des  $\text{AP}_{\text{lat}}$  zu höheren  $K_F^g$  als die chlorhaltige Matrix des  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$ . Die Adsorptionskapazität  $K_F^g$  hängt nicht nur von der Polarität der Adsorbentioberfläche ab, sondern auch von der spezifischen Oberfläche der Adsorbentien (Abb.3.6.4.11).



**Abb.3.6.4.11:**  $K_F^g$  der Adsorptionsisothermen von  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$  in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche der AP und des methylierten SBA-15-HMDS (Bereich zwischen den Pfeilen) und der nativen SBA-15 bei  $T = -20^\circ\text{C}$

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Adsorptionskapazität  $K_F^g$  für die untersuchten Gase und der spezifischen Oberfläche der Adsorbentien.  $K_F^g$  der nativen SBA-15 sind grösser als die der AP und des vollständig methylierten SBA-15. Durch die Modifizierungen der chemischen Zusammensetzung der AP mit aliphatischen und aromatischen Chlorgruppen kann die Adsorptionskapazität  $K_F^g$  leicht beeinflusst werden. Auf Grund der Hydroxygruppen auf der Oberfläche haben native SBA-15 bei gleicher spezifischer Oberfläche einen höheren  $K_F^g$ -Wert als die AP. Die Einführung von Hydroxygruppen in die polymere Matrix der AP könnte ebenfalls zur Steigerung der Adsorptionskapazität für die untersuchten Gase beitragen. Einen grösseren Einfluss auf  $K_F^g$  haben die spezifischen Oberflächen der Adsorbentien. Durch Erhöhung der spezifischen Oberfläche wird es möglich sein, die Adsorptionskapazität ( $K_F^g$ ) der AP für die untersuchten Adsorptive zu erhöhen, sofern die Zugänglichkeit der gesamten spezifischen Oberfläche für die Adsorptive dabei erhalten bleibt.

#### 3.3.4.4 $He_a$ der Adsorption der Gase bei geringer Beladung

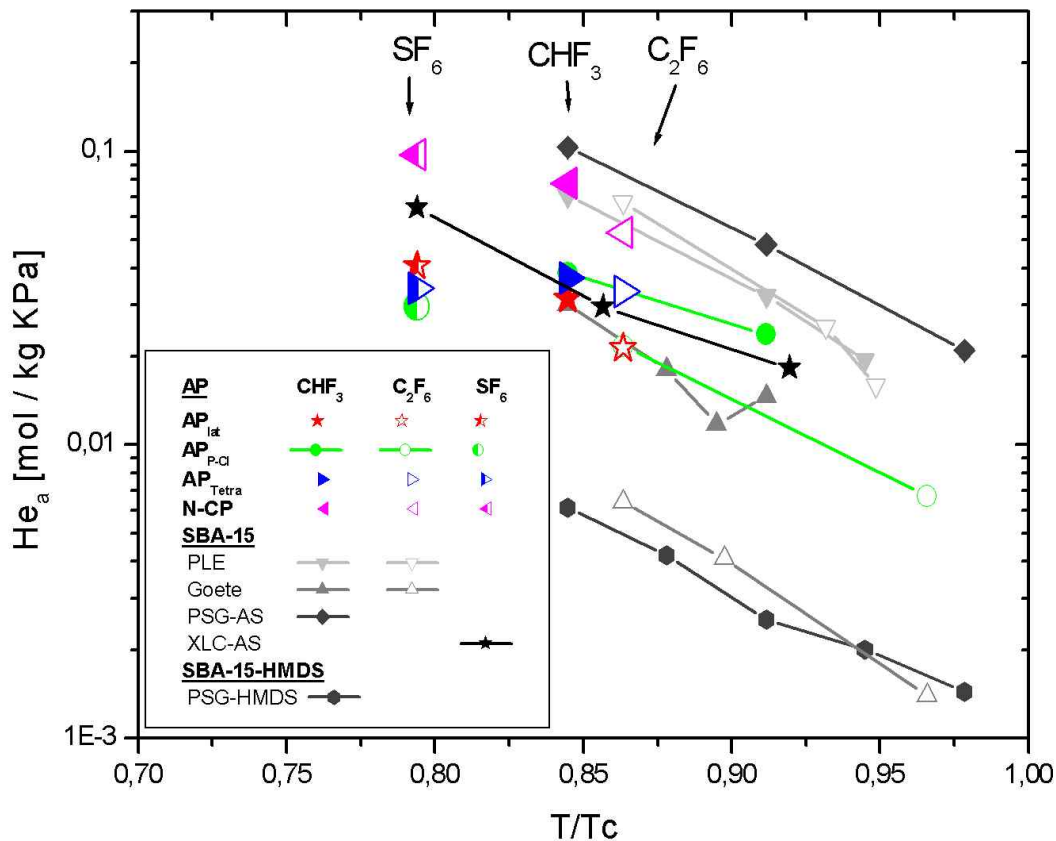
Um die Wechselwirkungen der Adsorptivmoleküle mit der Oberfläche verschiedener Adsorbentien vergleichen zu können, wurden im kleinen Druckbereich ( $p \rightarrow 0$ ) die  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $N_2$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  an den AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS ermittelt.

Der Henry-Koeffizient  $He_a$  charakterisiert im Anfangsbereich der Adsorptionsisotherme die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens. Voraussetzung ist, dass der Adsorptivdruck  $p \rightarrow 0$  und damit die Gleichgewichtsbeladung  $a_{eq} \rightarrow 0$  geht. Mit  $a_{eq}$  und dem Druck  $p$  des Adsorptivs ergibt sich der Henry-Koeffizient  $He_a$ :

$$a_{eq} = He_a \cdot p \quad (3-7)$$

Die Grösse von  $He_a$  hängt von den Eigenschaften des Adsorptivs und des Adsorbens ab (siehe Abschnitt 2.3.4.2). In der Literatur wird  $He_a$  auf 1 kg oder 1 m<sup>2</sup> Oberfläche des Adsorbens bezogen. Beide Darstellungen ermöglichen die Einschätzung der Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens und der Zugänglichkeit der Oberfläche poröser Adsorbentien für die Adsorptivmoleküle zu Beginn der Adsorption. In Abbildung 3.6.4.12 sind die  $He_a$  der Adsorption von  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  aus dem rot umrandeten Bereich in Abbildung 3.6.4.13 in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur  $T/T_c$  dargestellt.





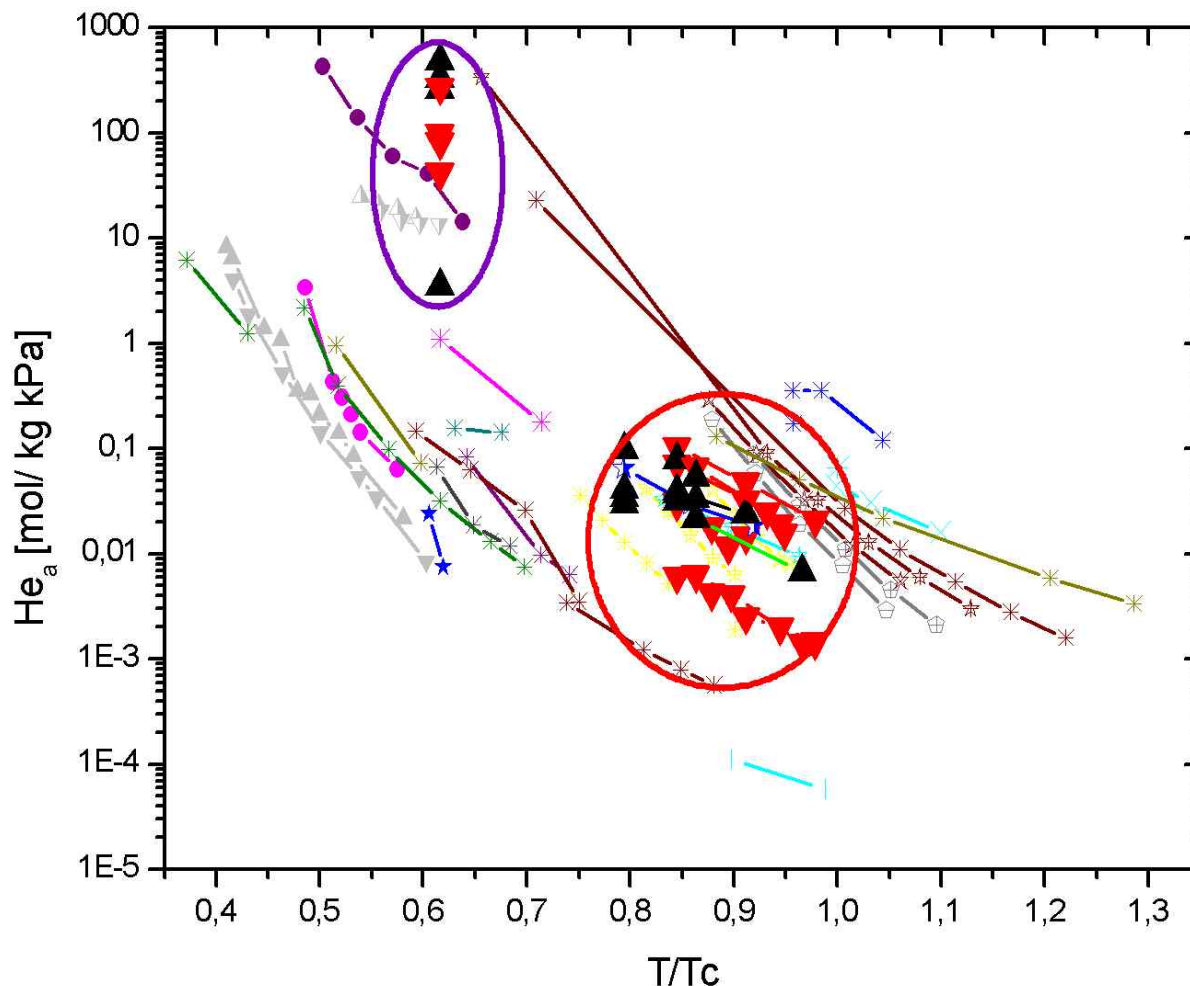
**Abb.3.6.4.12:** volle Symbole: Henry-Koeffizient  $He_a$  von  $CHF_3$ ,  
offene Symbole: Henry-Koeffizient  $He_a$  von  $C_2F_6$  und  
halbvoll Symbole: Henry-Koeffizient  $He_a$  von  $SF_6$  an den AP ( $AP_{lat}$ ,  $AP_{p-Cl}$ ,  $AP_{Tetra}$  und N-CP),  
 nativen SBA-15 (PLE und Goete) und vollständig methylierten SBA-15-HMDS (PSG-HMDS)  
 als Funktion der reduzierten Temperatur  $T/T_c$  (PSG-AS, XLC-AS) /Schreiber (2002)/

Im betrachteten Temperaturbereich steigt  $He_a$  in Abhängigkeit von dem Adsorptiv in der Reihenfolge der Adsorbentien:

$$\begin{aligned}
 CHF_3: & \text{PSG-HMDS} < \text{Goete} < AP_{lat} \leq AP_{Tetra} \leq AP_{p-Cl} < \text{PLE} < \text{NCP} < \text{PSG-AS} \\
 C_2F_6: & \text{Goete} < AP_{lat} = AP_{p-Cl} < AP_{Tetra} < \text{N-CP} < \text{PLE} \\
 SF_6: & AP_{p-Cl} \leq AP_{Tetra} \leq AP_{lat} < \text{XLC-AS} < \text{N-CP}
 \end{aligned}$$

Adsorbentien mit Hydroxygruppen und hohen spezifischen Oberflächen zeigen die größten  $He_a$  der Adsorption von  $N_2$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$ , während der Einsatz einer vollständig methylierten Oberfläche im SBA-15-HMDS zu dem kleinsten  $He_a$  führt. Die  $He_a$  der unpolaren  $AP_{lat}$  und der chlorhaltigen  $AP_{p-Cl}$  haben weitgehend vergleichbare Werte. Bei den  $AP_{Tetra}$  und N-CP führen die hohen spezifischen Oberflächen zu größeren  $He_a$ . Um einen Überblick über die Größe der ermittelten  $He_a$  der Adsorption von  $N_2$ ,  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  an den AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS im Vergleich zu Literaturwerten zu erhalten, wurden sie mit den  $He_a$  verschiedener Adsorptive an ausgesuchten Adsorbentien (Kohlen und Zeolithe) in einem breiten Temperaturbereich

$0,35 < T/T_c < 1,3$  verglichen. Die Daten zur Abbildung sind in Tabelle 6.6.4 (Anhang 6) zusammengestellt. Die  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $N_2$  an den AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS sind in Abb.3.6.4.13 in der blauen Umrandung und von  $C_2F_6$ ,  $SF_6$  und  $CHF_3$  (siehe Abb. 3.6.4.12) in der roten Umrandung dargestellt. Die  $He_a$  können sich in dem betrachteten Bereich von  $T/T_c$  um bis zu sieben Größenordnungen unterscheiden und werden wie erwartet mit steigender Temperatur kleiner.



**Abb.3.6.4.13:** Henry-Koeffizient  $He_a$  der Adsorptionsisothermen verschiedener Gase an ausgewählten Adsorbentien (Kohle, Zeolithe, SBA-15 und AP) in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur  $T/T_c$

nächste Seite: Legende zu den Abbildungen (mit Angaben zum Autor, Adsorptiv und Adsorbens mit spezifischer Oberfläche)

unporöse Kohle /Do (2003)/, hochporöse Kohle /Shim (2003), Ryu (2002)/,

Zeolith Ocakoglu (2003), Cao (2001), Groen (2002)/,

SBA-15 (PSG-AS, XLC-AS) /Schreiber (2002)/

**eigene Experimente in blauer und roter Umrandung:** AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS

**unporöse Kohle**

Do P33

**S (m<sup>2</sup>/g)**  
(12,5m<sup>2</sup>/g)

—+— CO <sub>2</sub>	—*— N <sub>2</sub>	
—▲— Tetrachlormethan	—▼— Chloroform	
—*— Porpan	—*— Butan	—●— Benzen
—+— Ne	—*— Ar	—*— Kr

Do Kohle FT

(12,2m<sup>2</sup>/g)

—*— Methan	—*— Ethan	—*— Ethen
------------	-----------	-----------

Do Sterling MT

(7,7m<sup>2</sup>/g)

—★— SF<sub>6</sub>

**hochporöse Kohle**

Shim Kohle

(1170m<sup>2</sup>/g)

—▲— Tetrachlormethan	—▼— Chloroform
----------------------	----------------

Ryo Kohle

(993m<sup>2</sup>/g)

—●— Toluol

**Zeolith**

Ocac. offene Poren

(255,6m<sup>2</sup>/g)

—*— Pentan	—*— Hexan	—*— Heptan
------------	-----------	------------

Ocac. Poren zu

(46,1m<sup>2</sup>/g)

—+— Pentan	—+— Hexan	—+— Heptan
------------	-----------	------------

Cao Silikalit (AL/Si)

(372m<sup>2</sup>/g)

—*— SF <sub>6</sub>	—+— CO <sub>2</sub>
---------------------	---------------------

Dunne Silikalit (AL/Si)

(372m<sup>2</sup>/g)

—+— CO <sub>2</sub>	—*— SF <sub>6</sub>
---------------------	---------------------

Groen Silikalit (AL/Si)

(372m<sup>2</sup>/g)

—\*— N<sub>2</sub>O

**SBA-15**

Schreiber SBA-15

—*— PSG-AS CHF <sub>3</sub>	(909m <sup>2</sup> /g)
-----------------------------	------------------------

—★— XLC-AS SF <sub>6</sub>	(859m <sup>2</sup> /g)
----------------------------	------------------------

—+— XLC-AS CO <sub>2</sub>
----------------------------

**eigene Experimente**

**SBA-15**

—▼— PLE, Goete, PSG-HMDS CHF<sub>3</sub> C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> N<sub>2</sub>

**Adsorberpolymere**

AP<sub>lat</sub>' AP<sub>p-Cl</sub>' AP<sub>Tetra</sub>' N-CP

—▲— CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>

Die Zugänglichkeit der gesamten spezifischen Oberfläche des Adsorbens für das Adsorptiv hat einen großen Einfluss auf  $He_a$ . Adsorptionsisothermen von verschiedenen Adsorptiven an porösen und unporösen Adsorbentien mit gleicher chemischer Zusammensetzung aber unterschiedlicher spezifischer Oberfläche haben  $He_a$ , die sich um einige Größenordnungen unterscheiden, offenbar bedingt durch die Überlagerung der beiden gegenüberliegenden Porenwand-Potentiale bei engporösen Adsorbentien /Ocakoglu (2003), Shim (2003), Do (2003)/.

In der Literatur wird  $He_a$  auch auf  $1\text{ m}^2/\text{g}$  der spezifischen Oberfläche der Adsorbentien bezogen (siehe Abb. 6.6.6, Anhang 6). Diese Darstellung ist besonders für die Charakterisierung der Zugänglichkeit des Porensystems hochporöser Adsorbentien für das Adsorptiv von Nutzen. Unporöse Kohlen weisen in Abhängigkeit von dem Adsorptiv einen höheren  $He_a$  pro  $\text{m}^2$  Oberfläche auf als die untersuchten hochporösen AP und SBA-15 und Zeolithen mit offenem Porensystem /Ocakoglu (2003)/.

Dies könnte bedeuten, dass ein Teil des Porensystems der hochporösen Adsorbentien zu Beginn der Adsorption im kleinen Druckbereich ( $p \rightarrow 0$ ) für die Adsorptivmoleküle nicht zur Verfügung steht.

Die hergestellten modifizierte AP haben wie Kohlen auf Grund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung innerhalb der polymeren Matrix, eine energetisch heterogene Oberfläche, die unterschiedlich stark und schwach adsorbierende Bereiche hat. Bei geringer Bedeckung der Adsorbensoberflächen mit Adsorptivmolekülen (bei  $p \rightarrow 0$ ) werden stark adsorbierende Bereiche von dem Adsorptiv bevorzugt besetzt, während schwächer adsorbierende Bereiche durch eine mobile Adsorption aufgefüllt werden. Modelluntersuchungen zur mobilen Adsorption wurden von Nazzarro an reinen Kristallen mit unterschiedlichen Anteilen an Einlagerungen durchgeführt /Nazzarro (2003)/.

Besonders in den ungeordneten Porensystemen der AP und Kohlen können sich an stark adsorbierenden Bereichen der energetisch heterogenen Oberfläche und an den engeren Poreneingängen übereinanderliegende Adsorptivschichten bilden, von denen im Verlauf der Adsorption, bei steigendem Relativdruck, Adsorptivmoleküle auf unbedeckte Adsorbensoberfläche übergehen (mobile Adsorption).

Die Höhe der spezifischen Oberfläche der Adsorbentien hat einen grossen Einfluss auf  $He_a$ . Eine hohe spezifische Oberfläche der Adsorbentien bewirkt eine Erhöhung der  $He_a$  bei der Adsorption verschiedener Adsorptive. Maurer entwickelte ein Modell zur Vorhersage des  $He_a$  an Adsorbentien, in dem bei Kenntnis der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks des Adsorptivs, die Adsorptionsneigung im Henry-Bereich wiedergegeben werden kann, vorausgesetzt, es existieren nur van der Waalssche Kräfte zwischen Adsorbat und Adsorbens /Maurer (1998)/. Dem Modell nach soll  $He_a$ , bezogen auf Masseneinheit, unabhängig von der spezifischen Oberfläche sein.

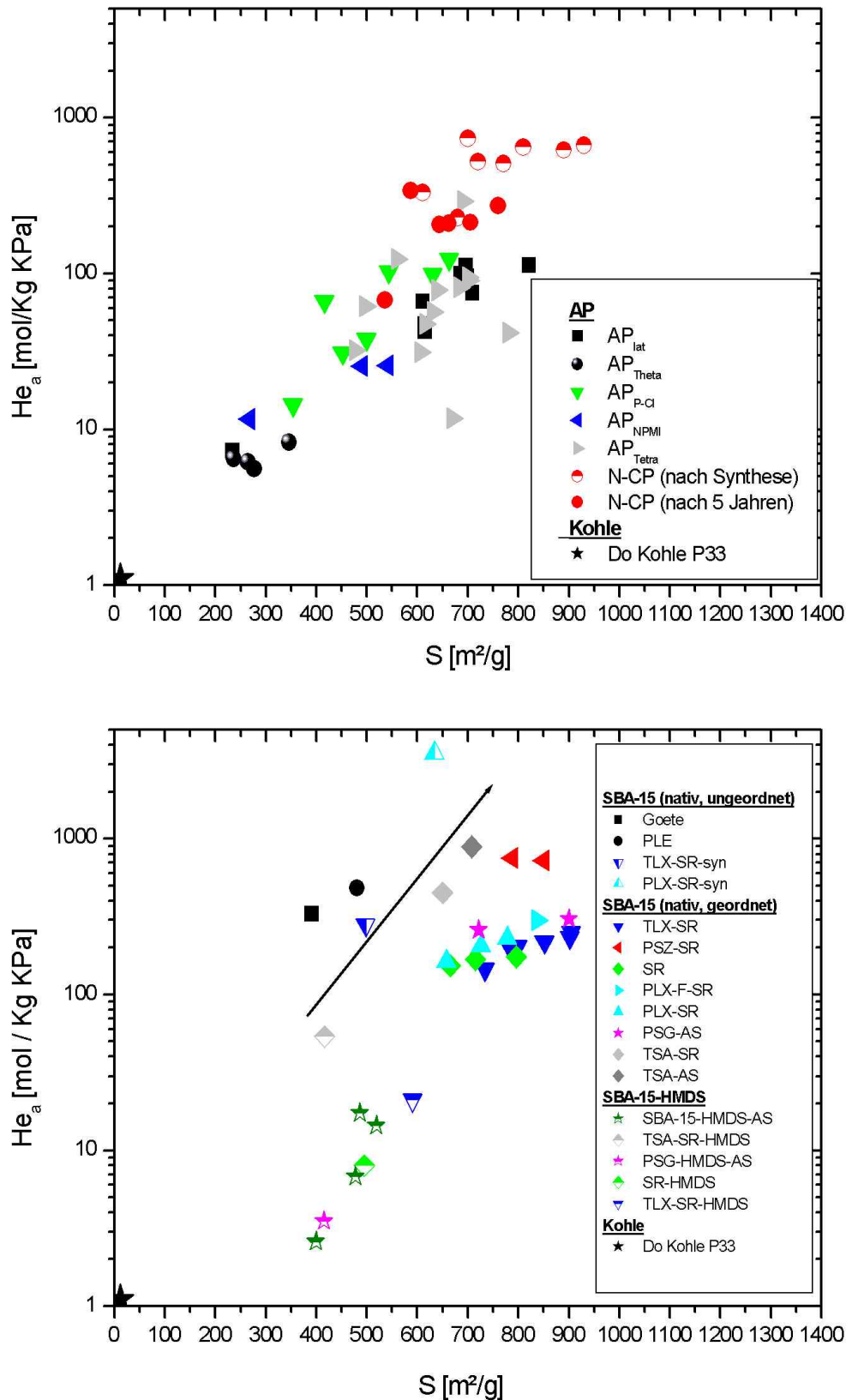
Damit wäre aber zu erwarten, dass bei den Messungen von Ocakoglu, Shim und Do ermittelten  $He_a$  für die adsorbierten Gase an den verschiedenen Adsorbentien unabhängig von der spezifischen Oberfläche sein sollten /Ocakoglu (2003), Shim (2003), Do (2003)/. Die Untersuchungen zeigten jedoch,

dass die  $He_a$  der Adsorption der untersuchten Adsorptive sowohl an Kohlen als auch an Zeoliten außer von der Art des Adsorptivs, der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung auch von der spezifischen Oberfläche der Adsorbentien abhängig ist.

Eigene Untersuchungen zur Adsorption von  $N_2$  an den AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS zeigen eine deutliche Abhängigkeit der  $He_a$  von der spezifischen Oberfläche der Adsorbentien bei vergleichbarer chemischer Zusammensetzung.

In Abb.3.6.4.14 sind die  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $N_2$  bei  $T=77K$  an den unterschiedlich modifizierten AP (blau umrandeter Bereich aus Abbildung 3.6.4.13) gegen die spezifischen Oberflächen  $S$  der AP aufgetragen.

Zum Vergleich wurden die  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $N_2$  an speziell für diese Untersuchungen hergestellten nativen SBA-15 (TLX-SR, PSZ-SR, SR, PLX-F-SR, PLX-SR, TSA-SR) und methylierten SBA-15-HMDS (TLX-SR-HMDS, SR-HMDS, TSA-SR-HMDS), sowie an ausgewählten nativen und methylierten SBA-15 aus der Literatur (PSG-AS, PSG-HMDS-AS, TSA-AS und SBA-15-HMDS-AS /A Schreiber (2002)/ und einer Kohle P33 ( $S=12,5m^2/g$ )/Do (2003)/ dargestellt. Die Daten zu den Abbildungen sind in den Tabellen 6.6.1 und 6.6.2 (Anhang 6) zusammengestellt.



**Abb.3.6.4.14:** Henry-Koeffizient  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $N_2$  ( $T=77K$ )

oben: an AP ( $AP_{lat}$ ,  $AP_{Theta}$ ,  $AP_{NPMI}$ ,  $AP_{p-Cl}$ ,  $AP_{Tetra}$  und N-CP)

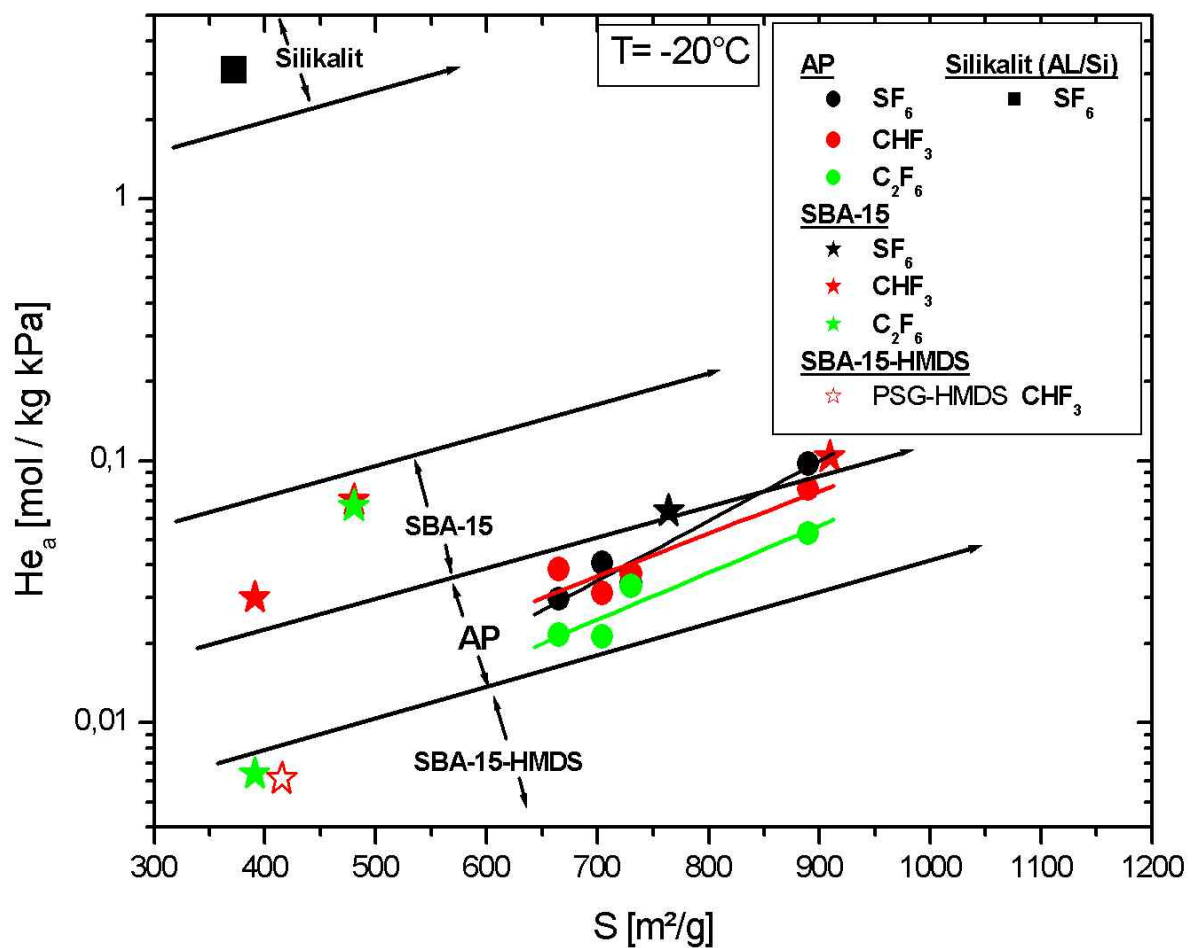
unten: an verschiedenen nativen, ungeordneten SBA-15 (oberhalb der Linie), nativen, geordneten SBA-15 und methylierten SBA-15-HMDS im Vergleich zu einer Kohle (P33) /Do (2003)/

(PSG-AS, PSG-HMDS-AS, TSA-AS und SBA-15-HMDS-AS /Schreiber (2002)/

Die  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $N_2$  an den AP und SBA-15 steigen linear mit der spezifischen Oberfläche der Adsorbentien an. Die  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $N_2$  an  $AP_{Theta}$  liegen in einem engen Bereich und sind vergleichbar mit denen der vollständig methylierten SBA-15-HMDS, während die  $He_a$  der N-CP mit den  $He_a$  der nativen SBA-15 vergleichbar sind.

An den N-CP wurden unmittelbar nach der Herstellung und nach 5 jähriger Lagerung vollständige Adsorptionsisothermen von  $N_2$  aufgenommen. Die  $He_a$  der N-CP wurden durch Alterung und damit verbundene Verringerung der spezifischen Oberfläche kleiner.

Sowohl  $K_F^g$  (siehe Abb.3.6.4.11) als auch  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  steigen wieder mit der spezifischen Oberfläche der Adsorbentien an (Abb.3.6.4.15).



**Abb.3.6.4.15:** Henry-Koeffizient  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  bei  $T = -20^\circ C$  an  $AP_{lat}$ ,  $AP_{Tetra}$  und N-CP,  $AP_{p-Cl}$ , nativen SBA-15 (PLE und Goete) und methylierten SBA-15 (PSG-HMDS) im Vergleich zu Silikalit (Al/Si, extrapoliert) /Dunne (1996)/ (PSG-AS, XLC-AS /Schreiber (2002)/)

Die Hydroxygruppen auf der Oberfläche der SBA-15 führen zu höheren  $He_a$ , als die aliphatischen und aromatischen Chlorgruppen in den AP. Die chemische Zusammensetzung der Adsorbentien hat in der folgenden Reihenfolge einen Einfluss auf  $He_a$  der adsorbierten Gase:

- SBA-15 (methyliert) < AP < SBA-15 (nativ) < Silikalit (Al/Si)
- $-CH_3$  <  $Cl_{aromatisch}$  <  $Cl_{aliphatisch}$  <  $-OH$  < Metalloxid

Die  $He_a$  der SBA-15 und des N-CP gleichen sich an, wenn die spezifische Oberfläche  $S > 900 \text{ m}^2/\text{g}$  ansteigt.

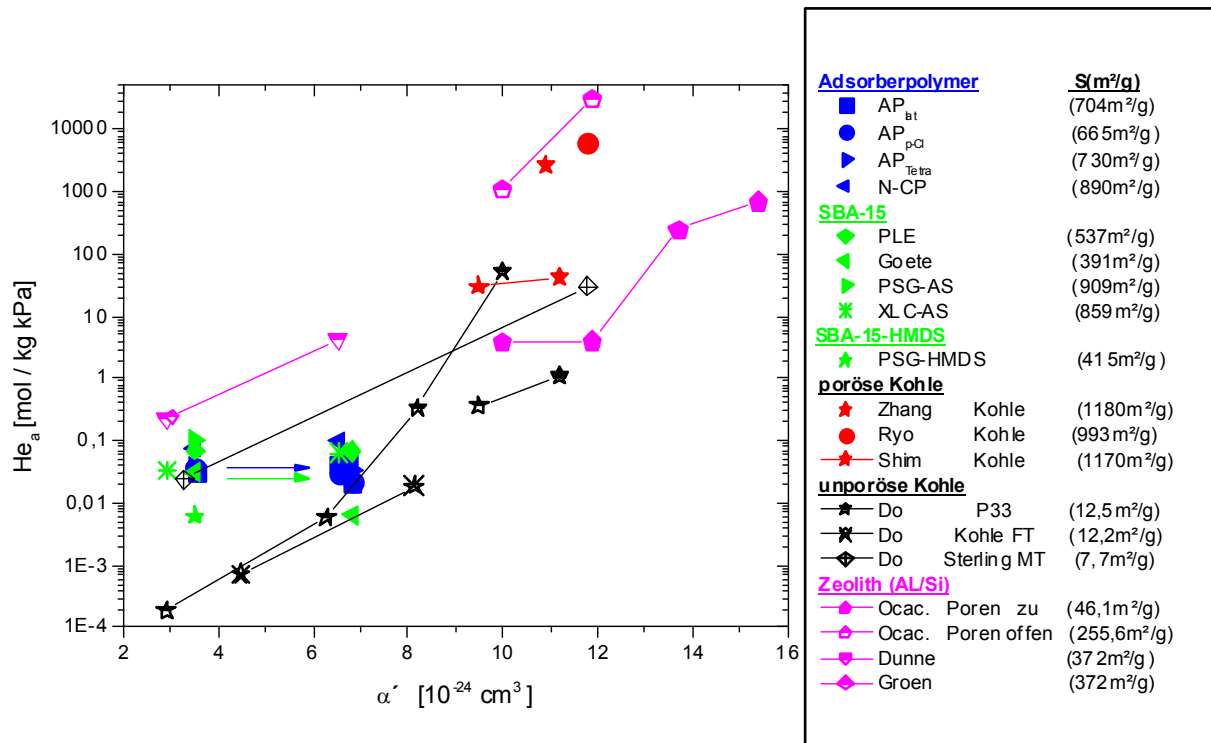
Die Einführung von Hydroxygruppen in die AP mit spezifischen Oberflächen  $S < 900 \text{ m}^2/\text{g}$  oder die Erhöhung der spezifischen Oberfläche  $S > 900 \text{ m}^2/\text{g}$  wird zur Steigerung von  $He_a$  der untersuchten Adsorptive beitragen. Die Zugänglichkeit der gesamten spezifischen Oberfläche der AP für die Adsorptive muß dabei jedoch erhalten bleiben.

### 3.3.4.5 Einfluss der Polarisierbarkeitsvolumen $\alpha$ der Adsorptive auf $He_a$

Um die Adsorptionskapazität der AP im Bereich kleiner Beladungen für verschiedene Adsorptive einschätzen zu können, wurden die  $He_a$  der Adsorptionsisothermen von  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  an den AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS und von verschiedenen Adsorptiven an Kohlen und Zeolithen bei  $T = -20^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von dem Polarisierbarkeitsvolumen  $\alpha$  der Adsorptive dargestellt (Abb. 3.6.4.16). Die  $He_a$  der Adsorptive an den Adsorbentien wurden direkt aus der Abbildung 6.6.6 (Anhang 6) ermittelt bzw. auf  $T = -20^\circ\text{C}$  extrapoliert. Die Daten zur Abbildung sind in der Tabelle 6.6.4 (Anhang 6) zu finden.

Die Darstellung ermöglicht eine Einschätzung der Abhängigkeit der  $He_a$  von dem Polarisierbarkeitsvolumen unpolarer Adsorptive, wie z.B. langkettiger Alkane,  $C_2F_6$  oder  $SF_6$  und polarer Adsorptive, wie z.B.  $CHF_3$ .





**Abb. 3.6.4.16:** Henry-Koeffizient  $He_a$  der Adsorptionsisothermen verschiedener Adsorptive an ausgewählten Adsorbentien (AP, SBA-15, SBA-15-HMDS, Kohlen und Zeolithe) in Abhängigkeit von dem Polarisierbarkeitsvolumen  $\alpha'$  der Adsorptive ( $T=-20^\circ\text{C}$ )

unporöse Kohle /Do (2003)/, hochporöse Kohle /Zhang (2001), Ryu (2002), Shim (2003)/

Zeolith /Ocakoglu (2003), Groen (2002), Dunne (1996)/, SBA-15 (PSG-AS und XLC-AS) /Schreiber (2002)/

Kohlen und Zeolithe zeigen einen Anstieg von  $He_a$  mit der spezifischen Oberfläche der Adsorbentien und mit steigendem Polarisierbarkeitsvolumen der Adsorptive. AP haben kleinere  $He_a$  in Abhängigkeit von dem Polarisierbarkeitsvolumen der Gase als Kohlen und Zeolithen. Ursache dafür ist die Wechselwirkung zwischen Molekülen mit permanenten und induzierten Dipolmomenten. Auf der Adsorbentsoberfläche der AP sind keine Ionen oder funktionellen Gruppen vorhanden, die mit Adsorptiven wechselwirken können.

Die SBA-15 haben auf der Oberfläche Hydroxygruppen, die stärker mit dem polaren Gas  $\text{CHF}_3$  wechselwirken als mit den unpolaren Gasen  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$ .  $\text{CHF}_3$  hat ein Dipolmoment, während  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$  keine Dipole haben.  $\text{N}_2$  hat kein Dipol aber ein relativ großes Quadrupolmoment, das auch mit polaren Gruppen auf der Adsorbentsoberfläche wechselwirken kann.

Vergleichende Untersuchungen wurden von Tsutsumi et al durchgeführt. Er setzte die Adsorptionsenergie der Adsorption verschiedener Gase auf polaren und unpolaren Zeolithen in Abhängigkeit von dem Polarisierbarkeitsvolumen  $\alpha'$  der Adsorptive. Ein linearer Anstieg der Adsorptionsenergie in Abhängigkeit von  $\alpha'$  der Adsorptive zeigte, dass zwischen Adsorbent und Adsorptiv hauptsächlich Dispersionswechselwirkungen stattfinden. Die Anwesenheit von polaren

Gruppen auf der Adsorbensoberfläche verursacht eine starke Abweichung des linearen Zusammenhangs von dem Polarisierbarkeitsvolumen. Die Adsorptionsenergie wird stark erhöht. Ursache dafür sind offenbar Dipol- und auch Quadrupol-Wechselwirkungen zwischen dem Adsorbens und dem Adsorptiv /Tsutsumi (1999)/.

### 3.3.4.6 Stabilität der Porenstruktur der AP nach mehrfach durchgeführten Adsorptionsversuchen

Für die Untersuchungen zur Adsorption von  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$  an den  $\text{AP}_{\text{lat}}$ ,  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP wurden die AP in Adsorptionszyklen mit den ausgewählten Adsorptiven beladen. Die AP wurden vor Beginn jeder neuen Messung unter Vakuum und Erwärmung entgast bzw. gereinigt. Der Erfolg der Reinigung wurde durch die Masseanzeige an der Hochdruckwaage kontrolliert. In einigen Fällen wurden mehrere Adsorptionsversuche an einem AP mit dem gleichen Adsorptiv bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die Adsorptionsisothermen stimmten gut überein. Das war ein Hinweis darauf, dass sich die Porenstruktur der AP durch wiederholte Durchführung von Adsorptionsuntersuchungen nicht veränderte. Zusätzlich wurde die Porenstruktur  $\text{AP}_{\text{lat}}$ ,  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP mit Hilfe der Stickstoffadsorption (siehe Abschnitt 3.4) vor und nach den durchgeführten Adsorptionszyklen charakterisiert (Tab.3.6.4.3).

**Tab.3.6.4.3:** Spezifische Oberfläche S und Mikro-, Meso- und Makroporenvolumen  $V_p$  der AP ( $\text{AP}_{\text{lat}}$ ,  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP) (grau: nach mehrfach durchgeführten Adsorptionsversuchen)

Adsorbens / Adsorptionszyklen	S ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ gesamt ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_p$ (mikro) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_p$ (meso) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_p$ (makro) ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
$\text{AP}_{\text{lat}}$	614	0,654	0,179	0,475	/
$\text{AP}_{\text{lat}}$ 6	615	0,686	0,185	0,498	0,003
$\text{AP}_{\text{p-Cl}}$	631	0,697	0,207	0,481	0,009
$\text{AP}_{\text{p-Cl}}$ 8	663	0,719	0,219	0,497	0,003
$\text{AP}_{\text{Tetra}}$	683	0,466	0,230	0,234	0,002
$\text{AP}_{\text{Tetra}}$ 3	708	0,476	0,257	0,218	0,001
N-CP	760	0,469	0,343	0,124	0,002
N-CP 3	766	0,469	0,263	0,202	0,004

Bei wiederholten Adsorptionsversuchen mit  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$  an  $\text{AP}_{\text{lat}}$ ,  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP treten keine signifikanten Veränderungen in der spezifischen Oberfläche und den Porenvolumen  $V_p$  auf. Zu beobachten sind geringe Veränderungen an  $V_p$ (mikro) und  $V_p$ (meso), während  $V_p$ (makro) konstant bleibt. Durch die mehrfach durchgeführten Adsorptionsversuche an den AP könnten sich sehr kleine Mikroporen aufgeweitet haben und damit für das Adsorptiv (wie zB.  $\text{N}_2$ ) zugänglich werden, womit auch die geringe Erhöhung der spezifischen Oberfläche der AP zu erklären ist. Damit müsste sich die Adsorptionsintensität der untersuchten AP nach mehrfach durchgeführten Adsorptionsversuchen steigern. Mit Sicherheit können an den AP nicht unbegrenzt Adsorptionsversuche durchgeführt werden, so dass mit der Zeit durch wiederholte Adsorption und

Desorption das Porensystem der AP zerstört wird. Durch Erhöhung der Anzahl von Adsorptionszyklen kann die Haltbarkeit der AP eingeschätzt werden. Aus den Adsorptionsuntersuchungen kann man schliessen, dass das Polymergerüst der AP<sub>lat</sub>, AP<sub>p-Cl</sub>, AP<sub>Tetra</sub> und N-CP während und nach der Adsorption von CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> und SF<sub>6</sub> stabil bleibt und die ausgewählten AP für mehrfache Adsorption von fluorhaltigen Gasen geeignet sind.

### 3.3.4.7 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden an einer Vielzahl von AP (AP<sub>lat</sub>, AP<sub>Tetra</sub>, AP<sub>p-Cl</sub>, AP<sub>NPMI</sub> und N-CP) im Vergleich zu ausgewählten nativen SBA-15 und methylierten SBA-15-HMDS vollständige Adsorptions- und Desorptionskurven von N<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> und SF<sub>6</sub> aufgenommen. Untersuchungen zur Adsorption von N<sub>2</sub> wurden bei 77K und von CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> und SF<sub>6</sub> in einem Temperaturbereich von – 60°C bis 10°C durchgeführt.

Die Adsorptionsisothermen der Gase an den AP<sub>lat</sub> und AP<sub>p-Cl</sub> zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Kondensations- und Desorptionskurven, deren Form typisch für Adsorbentien mit unterschiedlichen Porengrössen und einer breiten Porengrössenverteilung ist. Die Adsorptionsisothermen an den AP<sub>Tetra</sub> und N-CP zeigen eine Desorptionsstufe, die bis in den kleinen Relativdruckbereich parallel zu der breiten Kondensationsstufe verläuft, was darauf hindeutet, dass das Porensystem der AP<sub>Tetra</sub> und N-CP zusätzlich auch aus Schlitzporen besteht.

Da die AP eine breite Porengrößenverteilung aufweisen, kann nur der Temperaturbereich angegeben werden, in dem die kritischen Hysteresetemperaturen der Gase zu finden sind. Die kritischen Hysteresetemperaturen von CHF<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> liegen bei den untersuchten AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS im Temperaturbereich von –10°C bis ca.15°C.

Bei vollständiger Beladung der Adsorbentien ( $p/p_0 \rightarrow 1$ ) mit den Gasen steigt erwartungsgemäß die max. Beladung  $a_{max}$  der Adsorbentien mit steigendem Porenvolumen  $V_p$ . Die AP<sub>lat</sub> und AP<sub>p-Cl</sub> könnten sich bei vollständiger Porenfüllung als Speichermedium für die untersuchten Gase eignen, da sie ein großes  $V_p$  haben und sich im Vergleich zu Aktivkohlen vollständig regenerieren lassen.

Sowohl die Adsorptionskapazität  $K_F^g$  als auch der Henry-Koeffizient  $He_a$  ( $p \rightarrow 0$ ) der Adsorptionsisothermen von N<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> und SF<sub>6</sub> steigen linear mit der spezifischen Oberfläche der AP und vollständig methylierten SBA-15-HMDS an.  $He_a$  und  $K_F^g$  der nativen SBA-15 sind bei vergleichbarer spezifischer Oberfläche grösser als die der AP. Durch Variation der chemischen Zusammensetzung der AP mit aliphatischen und aromatischen Chlorgruppen konnte  $K_F^g$  der modifizierten AP gegenüber den  $K_F^g$  der AP<sub>lat</sub> gering erhöht werden. Auf Grund der chemischen Zusammensetzung haben native SBA-15 bei gleicher spezifischer Oberfläche einen höheren  $K_F^g$  und  $He_a$  als die AP. Die Einführung von Hydroxygruppen in die AP könnte zur Steigerung von  $He_a$  der untersuchten Gase beitragen. Einen grösseren Einfluss auf  $He_a$  haben die spezifischen Oberflächen der Adsorbentien. Durch Erhöhung der spezifischen Oberfläche wird es möglich sein,  $He_a$  der untersuchten Adsorptive zu erhöhen. Die Zugänglichkeit der gesamten spezifischen Oberfläche für die

Adsorptive sollte dabei jedoch erhalten bleiben.  $He_a$  der AP und Silikagele wird mit steigendem Polarisierbarkeitsvolumen der Gase erhöht.

Untersuchungen zur Stabilität der Porenstruktur der AP nach mehrfachen Adsorptionszyklen zeigen keine signifikanten Veränderungen in der spezifischen Oberfläche und den Porenvolumen der Polymere. Damit sind die ausgewählten AP für mehrfache Adsorption der untersuchten Gase geeignet.

Die  $AP_{lat}$  und  $AP_{p-Cl}$  könnten sich bei vollständiger Porenfüllung als Speichermedium für Gase eignen, da sie ein großes  $V_p$  haben und sich im Vergleich zu Aktivkohlen vollständig regenerieren lassen, während im kleinen Relativdruckbereich besonders das nachvernetzte N-CP durch die hohe spezifische Oberfläche zur Adsorption der untersuchten Gase geeignet ist.

## 4 Schlussbetrachtung und Ausblick

Aufgrund der höheren Adsorptionskapazität, der besseren mechanischen und chemischen Stabilität der Adsorberpolymere (AP) im Vergleich zu Aktivkohlen und der Möglichkeit der Desorbierbarkeit der Adsorptive bestand das Ziel der Arbeit darin, die Herstellung der AP zu optimieren, um stabile perlenförmige, hochporöse AP mit großer spezifischer Oberfläche und ausgeprägter Adsorptionskapazität für organische Substanzen aus wässriger Lösung und aus der Gasphase herzustellen.

**Es wurden stabile perlenförmige, hochporöse AP mit großen spezifischen Oberflächen und variabler Porosität in optimierten Herstellungsverfahren hergestellt, die für die Adsorption von in Wasser gelösten Inhaltsstoffen und Gasen geeignet sind. Die AP sind regenerierbar und damit für die Mehrfachadsorption einsetzbar. AP mit großen Porenvolumen können als Speichermedium für Gase verwendet werden, während die hochporösen AP zur Feinreinigung eingesetzt werden können.**

### **1. Durch Variation der Synthesebedingungen wurde der Einfluss der Polymerisationsparameter auf die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen, die Porengröße und Porengrößenverteilung der AP eingehend untersucht.**

Durch Variation der Löslichkeitsparameter und der relativen Dielektrizitätszahl der Porogene ist es möglich, die spezifische Oberfläche und Porenstruktur latent poröser AP zu variieren. Für den jeweiligen Anwendungsbereich kann damit der Anteil an flaschenförmigen Mikro-, Meso- und Makroporen in den AP variiert werden.

Der Einsatz von Porogenen und Porogenmischungen mit einem Löslichkeitsparameter im optimalen Bereich um  $16 \text{ (MPa)}^{1/2}$  und einer relativen Dielektrizitätszahl im Bereich von 2-3 führt zur Herstellung von hochporösen AP, mit einem hohen Anteil an kleinen Mesoporen und hohen spezifischen Oberflächen bis  **$760 \text{ m}^2/\text{g}$** .

Die Polymerisation außerhalb der optimalen Bereiche als auch unter Theta-Bedingungen führt zur Herstellung von geringer vernetzten AP mit kleineren spezifischen Oberflächen.

Dieses Modell zur Einschätzung der spezifischen Oberfläche und Porosität der AP vor ihrer Herstellung wird für eine kommerzielle Anwendung interessant sein und wurde zum Patent angemeldet.

*/DE 19922268 (2000), „Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen, hochporösen Adsorberpolymeren“*

**2. Es wurde ein neues Verfahren zur Herstellung hochporöser AP ohne Einsatz des hochtoxischen und karzinogenen Monochlordimethylethers entwickelt.**

In der Technik werden hochporöse AP<sub>com</sub> nach einem zweistufigen Verfahren hergestellt, in dem zuerst unpolare, geringvernetzte Polymergele hergestellt werden, die in einem nachfolgenden Schritt mit Monochlordimethylether chlormethyliert und nachvernetzt werden.

Dieses Verfahren wurde für die Herstellung der AP modifiziert.

In der ersten Stufe des Verfahrens wurden, nicht wie in der Technik üblich, unpolare Porogene, sondern chlorhaltige Porogene eingesetzt, die zur Herstellung chlorhaltiger, hochvernetzter AP mit spezifischen Oberflächen bis **780m<sup>2</sup>/g** und **12%** aliphatisch gebundenen Chlorgruppen in der polymeren Matrix führten. Durch Variation der Polymerisationsparameter konnte die Porenstruktur der AP beeinflusst und entsprechend der Größe der Adsorptive angepasst werden. Die Variante zur Herstellung chlorhaltiger hochporöser AP wurde zum Patent angemeldet.

*/DE 19921103 (2000) „Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen, chlorhaltigen Adsorberpolymeren“/*

In der zweiten Stufe des Verfahrens trug der hohe Chlorgehalt der AP zur Nachvernetzung der polymeren Matrix bei, wodurch sich der hohe Anteil an schlitzförmigen Mikro- und Mesoporen erhöhte und die spezifische Oberfläche auf **930m<sup>2</sup>/g** gesteigert wurde. Das Verfahren zur Nachvernetzung der AP ohne Einsatz von Monochlordimethylether wurde zum Patent angemeldet

*/DE 19921081 (2000) „Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen hochporösen Adsorberpolymeren“/*

**3. Um die Anwendung der AP auf die Adsorption polarer Adsorptive auszudehnen, wurde die polymere Matrix der AP durch Einführung polarer Comonomeren, wie z.B. p-Chlorstyren (AP<sub>p-Cl</sub>) und N-Phenylmaleimid (AP<sub>NPMI</sub>) modifiziert.**

In die polymere Matrix der AP wurden bis 27mol% aromatisch gebundener Chloratome bzw. bis 19mol% N-Phenylmaleimid (38mol% Sauerstoffgruppen) eingefügt, wobei die spezifischen Oberflächen der AP kleiner wurden. Die modifizierten AP haben wie die latent porösen AP flaschenförmige Poren mit einem höheren Anteil an großen Mesoporen.

Die Variationsmöglichkeiten zur Gestaltung maßgeschneiderter Porensysteme für die Adsorption unterschiedlicher Adsorptive sind somit breit gefächert.

**4. Es wurde der Einfluss der apparativen Eigenschaften und der Polymerisationsbedingungen auf die Partikelform und Partikelgröße der AP untersucht. Es wurde ein neuer natürlicher Suspensionsstabilisator eingesetzt, der eine gute Umweltverträglichkeit aufweist und es ermöglichte, AP mit einheitlich runder Partikelform herzustellen.**

Die Partikelgröße der AP konnte durch Variation der Rührgeschwindigkeit und der Polymerisationsbedingungen gezielt eingestellt werden. Durch die variable Partikelgröße enger Verteilung können die AP als Festphasenmaterialien in adsorptiven Reinigungsverfahren eingesetzt

werden. In einem großen Variationsbereich der Polymerisationsbedingungen führte der Einsatz von Hefe als Suspensionsstabilisator zu einheitlichen Polymerperlen und wurde aufgrund der einfachen Handhabung und Umweltverträglichkeit zum Patent angemeldet.

*/DE 19920027 (2000), „Verfahren zur Stabilisierung von Suspensionen in der Perl- bzw. Suspensionspolymerisation“/*

Unter den gewählten Polymerisationsbedingungen eignete sich die Hefe nur begrenzt für die Herstellung von AP mit polaren Comonomeren. Die Herstellung regelmäßig geformter modifizierter AP in einer Kern-Schale-Variante ist eine interessante Möglichkeit, in Gegenwart von Hefe als Suspensionsstabilisator, modifizierte AP mit p-Chlorstyren oder N-Phenylmaleimid mit einheitlicher Partikelgröße und enger Partikelgrößenverteilung herzustellen.

#### **5. Es wurde der Einfluss der spezifischen Oberfläche und der chemischen Modifizierung der polymeren Matrix auf die Thermostabilität der AP untersucht.**

Die Thermostabilität der AP nimmt vor allem mit steigender spezifischer Oberfläche zu.

Ein hoher Anteil an aromatisch und aliphatisch gebundenen Chlorgruppen und ein kleiner Anteil an Sauerstoffgruppen haben eine thermostabilisierende Wirkung in den modifizierten AP im Vergleich zu den unpolaren latent porösen AP, wodurch diese AP bei höheren Temperaturen in Adsorptions- und Desorptionsprozessen eingesetzt werden können und die Reinigung dieser AP bei höheren Temperaturen durchgeführt werden kann.

Durch thermogravimetrische Untersuchungen der AP nach der Herstellung wurde festgestellt, dass in dem Porensystem der AP noch Lösungsmittel vorhanden waren. Durch Auswahl geeigneter Lösungsmittel konnte die Reinigung der hergestellten AP effektiver gestaltet werden, da vollständig gereinigte Poren eine Voraussetzung für den Einsatz der AP in zyklischen Adsorptionsanlagen ist.

#### **6. Es wurde das Quellverhalten der AP in reinen organischen Flüssigkeiten untersucht.**

Für den Einsatz der AP in Adsorptionsprozessen ist die Kenntnis des Quellverhaltens der AP bedeutend. AP mit großer Partikelgröße zerplatzen bei Kontakt mit reinen organischen Flüssigkeiten. Werden AP mit sehr kleiner Partikelgröße und hoher Schüttdichte in Adsorptionsanlagen mit reinen organischen Lösungsmitteln in Kontakt gebracht, führt es zur Quellung der AP und zur Zerstörung der Adsorbenzien und der Adsorptionsanlage.

Die AP eignen sich demnach nicht zur Adsorption von reinen organischen Flüssigkeiten, sondern zur Adsorption von Flüssigkeiten bzw. organischen Substanzen aus wässrigen Lösungen.

## 7. Es wurde die Adsorptionskapazität der AP für Jod und Phenol aus wässriger Lösung untersucht.

Die Adsorption von **Jod** (Jodzahl-Methode (IZ)) aus wässriger Lösung wird zur Charakterisierung der spezifischen Oberfläche von Kohlen verwendet. Die AP haben eine geringere Jodzahl als Kohlen. Die Jodzahl-Methode ist eine empirische Methode, so dass die Aufstellung von artspezifischen Eichkurven den Vergleich der spezifischen Oberflächen der Adsorberpolymere nur untereinander ermöglicht.

Die **Jodzahl** als auch die Adsorptionskapazität der AP für **Phenol** steigt mit der spezifischen Oberfläche und dem Anteil an Sauerstoff- und aliphatisch gebundenen Chlorgruppen in der polymeren Matrix der AP.

Bei kleinen **Phenolkonzentrationen** bietet der Einsatz hochporöser AP mit aliphatisch gebundenen Chlorgruppen eine Alternative zum Einsatz von Kohlen, obwohl diese in dem Konzentrationsbereich hervorragende Adsorptionskapazitäten aufweist. Der Vorteil der AP liegt in der leichten Wiedergewinnung der adsorbierten Substanzen.

## 8. Es wurde der Einfluss der spezifischen Oberfläche und der chemischen Modifizierung auf die Adsorptionskapazität für Gase untersucht.

Es wurden Untersuchungen zur Adsorption von  $N_2$  bei 77K und von  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  in einem Temperaturbereich von  $-60^\circ C$  bis  $10^\circ C$  an den AP durchgeführt.

Latent poröse AP und modifizierte AP mit aromatisch gebundenen Chlorgruppen könnten sich bei vollständiger Porenfüllung als Speichermedium für Gase eignen, da sie ein großes Porenvolumen haben und sich im Vergleich zu Kohlen vollständig regenerieren lassen.

Im kleinen Relativdruckbereich eignen sich besonders die hochporösen nachvernetzten AP mit den hohen spezifischen Oberfläche zur Adsorption der untersuchten Gase.

Die Modifizierung der AP mit aliphatischen und aromatischen Chlorgruppen führte zu einer geringen Steigerung der Adsorptionskapazität der AP, während Hydroxygruppen in der polymeren Matrix die Adsorptionskapazität für die untersuchten Gase positiv beeinflussen könnte.

Untersuchungen zur Stabilität der Porenstruktur der AP nach mehrfachen durchgeführten Adsorptionszyklen zeigen keine signifikanten Veränderungen in der spezifischen Oberfläche und dem Porenvolumen der AP. Damit sind die ausgewählten AP für mehrfache Adsorption der untersuchten Gase geeignet.



## 5 Literaturverzeichnis

- Abildskov (2003) Abildskov, J., O'Connell, J. P., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 5622-5634
- Aiken (1979) Aiken, G. R., et al., *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1799-1803
- Alesso (2001) Alesso, S. M. et al., *J. Comb. Chem.* **2001**, 3, 631-633
- Arshady (1992) Arshady, R., *Colloid Polym. Sci.* **1992**, 270, 717-732
- Avela (1990) Avela, A., Poersch-Panke, H.G., Reichert, K.H., *Angew. Makromol. Chem.* **1990**, 175, 107-116
- Balashova (2001) Balashova, I.M. et al, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3058-3064
- Bandrup (1989) Bandrup, J., Immergut, E. H., „*Polymer Handbook*“, Wiley, New York, 3. Aufl. **1989**, S. VII, 519
- BJH (1951) Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., *J. Amer. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373-380
- Barton (1983) Barton, A.F.M., „*The Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*“ CRC Press Inc.: Boca Raton, Fl., **1983**
- Beerbower (1975) Beerbower, A. et al., *J. Pharm. Sci.* **1984**, 73, 179
- Benda (1997) Benda, D.; Snuparek, J., et al., *V. J. Dispersion. Sci. Technol.* **1997**, 18, 115.
- Bhatia (2000) Bhatia, S.K., Liu, F., Arvind, G., *Langmuir* **2000**, 16, 4001-4008
- Braun (1979) Braun, D., Cherdrón, H., Kern, W., „*Praktikum der makromolekularen organischen Chemie*“, 3. Auflage, Hüthig Verlag Heidelberg **1979**, 43-45
- Brunauer (1938) Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E.J., *Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309
- Cao (2001) Cao, D.V., Sircar, S., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 154-162
- Chambers (1998) Chambers, T. K.; Fritz, J. S., *J. Chromatogr. A* **1998**, 797, 139
- Crouchen (1990) Crouchen, M.D., et al., in: Candau, F., Ottewill, R.H., „Scientific methods for the study of polymer colloids and their application“ **1990**, 35-72
- Coutinho (1997) Coutinho, F. M. B., et al, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 1257
- Cowie (1997) Cowie, J.M.G., „*Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*“, Verlag Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft mbH **1997**, 59-62
- Croll (2003) Croll, L.M., Stöver, H.D.H., *Langmuir* **2003**, 19, 5918-5922
- DBU Deutsche Bundesstiftung Umwelt (<http://www.dbu.de>)
- Do (2003) Do, D.D., et al, *Langmuir* **2003**, 19, 5656-5668
- Dollimore (1964) Dollimore, D., Heal, G.R., *J. Appl. Chem.* **1964**, 14, 109-114
- Dowding (2000) Dowding, P. S.; Vincent, B., *Colloids Surf. A* **2000**, 161, 259
- Dunne (1996) Dunne, J.A., et al, *Langmuir* **1996**, 12, 5888-5895
- El-Aasser (1990) El-Aasser, M.S., in: Candau, F., Ottewill, R.H., „Scientific methods for the study of polymer colloids and their application“ **1990**, 1-34
- Elias (1992) Elias, H.-G., „*Makromoleküle*“, Hüthig und Wepf Verlag Basel, Bd. 1+2, **1992**
- Erbay (1992) Erbay, E.; Bilgic, T.; Karali, M.; Savasci, O. T., *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **1992**, 31 (7-8), 589-605.
- Fengler (1995) Fengler, S., Dissertation **1995**
- Fitzpatrick (2002) Fitzpatrick, L. J., Dean, J. R., *Anal. Chem.* **2002**, 74, 74-79
- Florjanczyk (1989) Florjanczyk, Z., Krawiec, W., *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2141-2147
- Flory (1941) Flory, P. J., J., *Chem. Phys.* **1941**, 9, 660
- Gerrens (1981) Gerrens, H., „*Polymerisationstechnik*“ in Ullsteins Enzyklopädie der Techn. Chemie, Verlag Chemie **1981**, Weinheim Bd. 19, 107
- Goh (2002) Goh, E.C.C., Stöver, H.D.H., *Macromolecules* **2002**, 35, 9983-9989
- Cooper (1999) Cooper, A.I., et al., *Macromolecules* **1999**, 32, 2156-2166
- Groen (2002) Groen, J.C., Perez-Ramirez, J., *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 47, 587-589
- Grundke (1991) Grundke, K., Boerner, M., Jacobasch, H.-J., *Colloids surfaces* **1991**, 8, 47-59
- Guyot (1982) Guyot, A., Bartholin, M., *J. Polym. Sci.* **1982**, 8, 277-332

- Handbook (1996) Handbook of chemistry and physics, 76<sup>th</sup> edition, New York, **1996**
- Hansen (1967) Hansen, C.M., Skaarup, K., *J. Paint. Technol.* **1967**, 39, 104-117 und 511-514
- Hansen (2001) Hansen, C.M., Just, L., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 21-25
- Harkins (1943) Harkins, W.D., Jura, G., *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 431-432
- Harkins (1944) Harkins, W.D., Jura, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 919-927
- Hildebrand (1970) Hildebrand, J.H., Scott, R.L., „*Regular and related Solutions*“  
Van Nostrand Reinhold: New York, **1970**
- Hindarso (2002) Hindarso, H., et al, *J. Chem. Eng. Data* **2002**
- Ho (2003) Ho, D. L., Glinka, C., J., *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1309-1312
- Hohm (2000) Hohm, U., *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 8418-8423
- Horak (1996) Horak, D. *Acta Polym.* **1996**, 47, 20-28
- Huggins (1941) Huggins, M.L., *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 440
- Hunkeler (1994) Hunkeler, D., Candau, F., Reichert, K.H., et al., *Advances in Polymer Science* **1994**, 112, 115-133
- Ivanova (2000) Ivanova, R., Lindman, B., Alexandridis, P., *Langmuir* **2000**, 16, 3660-3675
- Jacobasch (1992) Jacobasch, H.-J., Grundke, K., *Wochenblatt für Papierfabrikation* **1992**, 16, 643-647
- Jo (1996) Jo, Y. D.; Park, K. S.; Ahn, J. H.; Ihm, S. K., *Eur. Polym. J.* **1996**, 32, 967
- Juang (1996) Juang, R.-S, Swei, S.-L., *Sep. Sci. Technol.* **1996**, 31, 2143
- Juhola (1975) Juhola, A.J., *Carbon* **1975**, 13, 437
- Kienle (1980) Kienle, H., Bäder, E., „*Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung*“, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart **1980**, 13-25
- Kipling (1966) Kipling, J.J., Shooter, P.V., *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, 21, 238
- Knaebel (1999) Knaebel, K.S., *Chem. Eng.* **1999**, Apr, 92-101
- Knaebel (1995) Knaebel, K.S., *Chem. Eng.* **1995**, Nov, 92-102
- Koenhen (1975) Koenhen, D.M.; Smolders, C.A., *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, 19, 1163-1179
- König (1991) König, A., Fischwasser, K., Bohm, R., *Acta hydrochim. hydrobiol.* **1991**, 19, 675-682
- Kong (2002) Kong, X., et al, *Macromol.* **2002**, 35, 8586-8590
- Kotula (2001) Kotula, I., Marciniak, B., *J. Chem. Eng. Data* **2001**, 46, 783-787
- Lagaly (1997) Lagaly, G., Schulz, O., Ziemehl, R., „*Dispersionen und Emulsionen*“, Steinkopff Verlag Darmstadt **1997**, 207
- Langmuir (1918) Langmuir, I., *J. Chem. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361-1404
- Lewis (1948) Lewis, F.M., et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1519
- Li (1993) Li, K.; Stöver, H. D. H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 3257.
- Li (1998) Li, W. H.; Stöver, H.D.H. „*J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 1543-1551
- Li (2000) Li, W.-H., Stöver, H.D.H., *Macromolecules* **2000**, 33, 4354-4360
- Markmann (1998) Markmann, B., et al., Fundamentals of Adsorption; Meunier, F., Ed.: Elsevier: Paris, **1998**
- Maurer (1998) Maurer, S., Markmann B., Mersmann, A., et al., *chem. Ing. Tech.* **1998**, 70, 1104-1105
- McClellan (1967) McClellan, A.L., Hansberger, H.F., *Colloid and Interface Sci.* **1967**, 23, 577-599
- Meyer (1916) Meyer, D., III. *landw. Ztg.* **1916**, 36, 495, Jahresbericht f. Agrikulturchemie **1916**, 249
- Miller-Chou (2003) Miller-Chou, B.A., Koenig, J.L., *Macromolecules* **2003**, 36, 4851-4861
- Naka (1991) Naka, Y.; Kaetsu, I.; Yamamoto, Y.; Hayashi, K., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1991**, 29, 1197-1202.
- Nazzarro (2003) Nazzarro, M., Zgrablich, G., *Langmuir* **2003**, 19, 6737-6743

- Ocakogglu (2003) Ocakogglu, R.A., et al, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 398-406
- Okay (2000) Okay, O., *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 711-719
- Okubo (1996) Okubo, M., Minami, H., *Colloid Polym. Sci.* 274, **1996**, 433-438
- Piskin (1995) Piskin, E., et al., in Cooper, S.L., Tsuruta, T., "Polymer biomaterials in solution, as interfaces and as solids" **1995**, VSP BV, Utrecht, The Netherlands, 481-501
- Poersch-Panke (1993) Poersch-Panke, H.G., Avela, A., Reichert, K.H., *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, 206, 157-169
- Podlesnyuk (1994) Podlesnyuk, V.V., et al, *Chem. Techn.* **1994**, 6, 343
- Poinescu (1988) Poinescu, I.C.; Beldie, C.; *Angew. Macromol. Chem.* **1988**, 164, 45-58
- Pozniak (1980) Pozniak, G., Trochimczuk, W., *Angew. Makromol. Chem.* **1980**, 92, 155-168
- Pozniak (1983) Pozniak, G. et al., *Reaktive Polymers* **1983**, 1, 175-182
- Pozniak (1986) Pozniak, G., et al., *Advances in Colloid and Interface Sci.* **1986**, 25, 249-266
- Prausnitz (1986) Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* 2. Auflage, Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1986**
- Puri (1971) Puri, B.R., et al, *Indian J.Chem.* **1971**, 9, 574
- Rana (2001) Rana, S., White, P., et al., *J. Comb. Chem.* **2001**, 3, 9-15
- Radeke (1990) Radeke, K.-H., et al., *Chem. Techn.* **1990**, 42, 335-338
- Radeke (1993) Radeke, K.-H., et al, *Chem. Techn.* **1993**, 45, 233
- Remigy (1999) Remigy, J.C., et al, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 4470-4476
- Rexwinkel (1999) Rexwinkel, G., Heesink, B.B.N., *J. Chem. Eng. Data* **1999**, 44, 1139-1145
- Ryu (2002) Ryu, Y.-K., et al, *J. Chem. Eng. Data* **2002**, 47, 1222-1225
- Santora (2001) Santora, B.P. et al, *Macromolecules* **2001**, 34, 658-661
- Schaaf (1984) Schaaf, R., et al., *Plaste und Kautschuk* **1984**, 31, 326-329
- Schreiber (2002) Schreiber, A., Dissertation **2002**
- Schueller (2001) Schueller, B.S., Yang, R.T., *Ind. Chem. Res.* **2001**, 40, 4912-4918
- Schwachula (1978) Schwachula, G., *Z. Chem.* **1978**, 7, 242-251
- Shim (2003) Shim, W.G., et al, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 48, 286-290
- Sing (1982) Sing, K.S.W., *Appl. Chem.* **1982**, 11, 2201-2218
- Singh (1996) Singh, B., Madhusudhanan, S., *Carbon* **1996**, 34, 327
- Small (1953) Small, P.A., *J. Appl. Chem.* **1953**, 3, 71
- Suwier (2002) Suwier, D.R., Steeman, P.A.M., *Macromolecules* **2002**, 35, 6210-6216
- Svec (1996) Svec, F.; Frechet, J. M. J. *Science* **1996**, 273, 205
- Teipel (2004) Teipel, U., Mikonsaari, I., Part. Part. Syst. Charact. **2004**, 21, 255 – 260
- Teng (1998) Teng, H., Hsieh, C.-T., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3618-3624
- Tsutsumi (1999) Tsutsumi, K., Mizoe, K., Chubachi, K., *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 83-88
- Ulbricht (1978) Ulbricht, J., „Grundlagen der Synthese von Polymeren“, Akademie Verlag Berlin **1978**, 97-110
- van Krevelen (1976) van Krevelen, D. W., Hoftzyer, P. J., "Properties of Polymers; Their Estimation and Correlation with Chemical Structure", Elsevier, Amsterdam **1976**
- Vivaldo-Lima (1997) Vivaldo-Lima, E.; Wood, P. E.; Hamielec, A. E.; Penlidis, A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 939.
- Völtz (1915) Völtz, W., Bericht der Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei, Berlin **1915** Jahresbericht Agrikulturchemie **1916**, 249
- Wagner (2001) Wagner, K., Schulz, S., *J. Chem. Eng. Data* **2001**, 46, 322-330
- Wang (1997) Wang, G. J.; Li, M.; Chen, X. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 789
- Wenning (1956) Wenning, H., *Makromol. Chem.* **1956**, 20, 196
- Wei (2003) Wie, J., et al, *Macromolecules* **2003**, 36, 4960-4966

- Wieczorek (1984)      Wieczorek, P.P., et al., *Angew. Macromol. Chem.* **1984**, 126, 39-50
- Yan (1998)            Yan, B., Comb. Chem. High Throughput Screening **1998**, 1, 215-229
- Yang (1991)           Yuan, H. G.; Kalfas, G.; Ray, W. H. , *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1991**, C31, 215.
- Yang (2000)           Yang, B., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 2085-2090
- Zhang (2001)        Zhang, J., et al, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, 46, 662-664
- Zhao (1998)         Zhao, D., Feng, J., Stucky, G. D., et al., *Science* **1998**, 279, 548
- Zheng (2002)        Zheng, G., Stöver, H.D.H., *Macromolecules* **2002**, 35, 7612-7619

### **Eigene Veröffentlichungen**

- Schreiber, Reinhardt (2002)      Schreiber, A., Reinhardt, S., Findenegg, G. H.,  
„The lower closure point of the adsorption hysteresis loop of fluids in mesoporous silica materials”, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, 144, 177-184
- DE 19920027 (2000)      „Verfahren zur Stabilisierung von Suspensionen in der Perl- bzw. Suspensionspolymerisation“
- DE 19922268 (2000)      „Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen, hochporösen Adsorberpolymeren“
- DE 19921103 (2000)      „Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen, chlorhaltigen Adsorberpolymeren“
- DE 19921081 (2000)      „Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen hochporösen Adsorberpolymeren“

### **Deutsche Patente**

- DD 149672 (1981)      Feistel, L., „Verfahren zur Vernetzung von vinylaromatischen Polymeren“
- DD 150218 (1981)      Popov, G., „Verfahren zur Nachvernetzung von anvernetzten Styrolpolymeren“
- DD 203555 (1983)      Popov, G., „Verfahren zur gleichzeitigen Nachvernetzung und Halogenalkylierung von Styren-Divinylbenzen-Copolymerisaten“
- DD 203556 (1983)      Popov, G., „Verfahren zur Nachvernetzung von Styren-Divinylbenzen-Copolymerisaten“
- DD 220964 (1985)      Popov, G., „Nachvernetzungsverfahren“
- DD 220965 (1985)      Popov, G., „Verfahren zur Herstellung von chlorhaltigen vernetzten Produkten“
- DD 236740 (1986)      Weber, H., „Kreislaufverfahren zur Chlormethylierung vinylaromatischer Polymere“
- DD 249193 (1987)      Hellmig, R., „Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung organischer Substanzen aus Chlorwasserstoffgas“
- DD 249274 (1987)      Feistel, L., „Verfahren zur Herstellung von Adsorberpolymeren für die Hämo-perfusion“
- DD 249703 (1987)      Feistel, L., „Verfahren zur Herstellung von hydrophilen hochporösen Adsorberharzen“
- DD 292850 (1991)      Schneider, H.-P., „Verfahren zur Herstellung poröser Adsorptiv-Harzkörner“
- DE 3000596 (1985)      Kraus, W., „Verfahren zur Herstellung eines körnigen Polymeren mit kleiner Teilchengröße“
- DE 3312424 (1987)      Heide, W., „Verfahren zur Herstellung von perl-förmigen Polymerisaten“
- DE 3324835 (1985)      Keil, K.-H., „Vernetztes Copolymerisat, Verfahren zu seiner Herstellung und seiner Verwendung als Sorptionsmittel“
- DE 4215741 (1993)      Popov, G., „Adsorberpolymere“

### **Europäische Patente**

- EP 0005619 (1979) Albright, R. L., "Suspension polymerisation process, apparatus and product"
- EP 0041357 (1981) Kelly, D. J., "Suspension polymerisation process for preparing polymer particles"
- EP 0042192 (1981) Valretti, C., "Continuous production of polymer beads of controlled size"
- EP 0051210 (1982) Timm, E. E., "Process and apparatus for preparing uniform size spheroidal polymer beads and suspension polymerisation product thus obtained"
- EP 0070023 (1983) Sakata, K., "Process for producing water-insoluble polymers of uniform shape"
- EP 152780 (1985) Itegaka, T., "Method for increasing the porosity of a cross-linked copolymer"
- EP 0271922 (1988) Hashiguchi, Y., "Process and apparatus for suspension polymerization"
- EP 388140 (1990) Schneider, H.-P., "A process for preparing adsorptive porous resin beads"

### **US-Patente**

- US 2809943 (1957) Pye, D. J., "Weighted ion exchange resin granules and method of making same"
- US 3509078 (1970) Roubinek, L., "Cross linked macroporous polymers"
- US 3637535 (1972) Corta, H., "Anion exchanger with sponge structure"
- US 3989649 (1976) Kaibo, I., "Process for production of spherical porous fillers for liquid chromatography by suspension polymerisation of monovinyl and polyvinyl aromatic monomers in the presence of paraffin wax"
- US 4191813 (1978) Reed, S. F., "Polymeric adsorbents from vinylbenzyl chloride copolymer beads"
- US 4192920 (1980) Amick, D. R., "Uniform polymer beads and ion exchange resins therefrom prepared by post-crosslinking of lightly crosslinked beads"
- US 4225677 (1980) Boutier, J. L., "Process for the chlormethylation of polymers for the production of anionic exchange resins"
- US 4571390 (1986) Sakagami, T., "Substrate capable of adsorbing protein"
- US 4900796 (1990) Berger, S. A., "Process for preparing chlormethylated aromatic materials"
- US 5126309 (1992) Chromecek, R. C., "Decontamination of toxic chemical agents"

## 6 Anhang

### 6.1 Anhang 1

#### 6.1.1 Standard-Polymerisation für die Herstellung der AP

In einem 250ml-Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler werden 2,9g NaCl und 0,25g Suspensionsstabilisator in 150ml Leitungswasser bei 70°C gelöst. Hierzu gibt man unter konstantem Rühren eine Lösung von 0,2g AIBN und 20ml Monomerenmischung.

Als Monomerenmischung wird eine 60 bzw. 80%ige Lösung von DVB in EVB-Lösung verwendet. Dabei erhält man eine Emulsion feiner Monomertröpfchen in Wasser, die man bei möglichst gleichbleibender Rührgeschwindigkeit auf 70°C erwärmt. Nach etwa 1 bis 1,5 Stunden wird die Vernetzung sichtbar (Gelierung).

Nach 2 Stunden Rühren bei 70°C wird die Temperatur auf 80°C bzw. 90°C erhöht. Man rührt noch 10 Stunden bei der entsprechenden Temperatur weiter und läßt danach unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Die Perlen werden abfiltriert, das Polymerisat zunächst mit Wasser und danach unter Rühren 2 Stunden mit Aceton gewaschen. Dann saugt man ab und trocknet 24 Stunden im Vakuumtrockenschrank bei 80°C. Die Ausbeute beträgt 98-100% /Braun (1979)/.

#### 6.1.2 Tabellen zur Herstellung der AP

##### 6.1.2.1 AP<sub>lat</sub>

**Tab.6.1.1:** Löslichkeitsparameters  $\delta$ , relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  der Porogene und Porogenmischungen bei der Polymerisationstemperatur und spezifische Oberfläche S der AP<sub>lat</sub>

Proben-Nr.	x <sub>DVB</sub> (ml) (mol) (mol%)	x <sub>EVB</sub> (ml) (mol) (mol%)	c <sub>AIBN</sub> (mol/l)	Lm1 (ml) (mol) (mol% bezogen auf Lm)	Lm2 (ml) (mol) (mol% bezogen auf Lm)	$\delta$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\epsilon$	T (°C)	S (m <sup>2</sup> /g)
67	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	0,036	CH (7,0) 0,0648 <b>66,0</b>	Dec (6,5) 0,0333 <b>34,0</b>	13,9	1,93	75	125
73	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	0,036	Chon (10,0) 0,0964 <b>84,3</b>	Dec (3,5) 0,0180 <b>15,7</b>	17,4	10,4	70	504
83	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	0,036	MCH (13,5) 0,1059 <b>100,0</b>	/	14,7	n.b.	80	525
84	10,2 0,0724 <b>61,1</b>	6,8 0,0462 <b>38,9</b>	0,036	MCH (13,5) 0,1059 <b>100,0</b>	/	14,7	n.b.	80	503
85	16,0	4,0	0,036	BA (13,5)	/	16,2	n.b.	80	656

# Anhang 1

	0,1136 <b>80,7</b>	0,0272 <b>19,3</b>		0,1024 <b>100,0</b>					
96	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	CH (10,0) 0,0926 <b>79,5</b>	Hep (3,5) 0,0239 <b>20,5</b>	14,7	1,91	80	684
97	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	MCH (9,0) 0,0706 <b>62,5</b>	Tol (4,5) 0,0423 <b>37,5</b>	15,3	n.b.	80	704
101	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	Tol (10,0) 0,0941 <b>73,7</b>	CHol (3,5) 0,0336 <b>26,3</b>	17,6	n.b.	80	597
102	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	CH (10,0) 0,0926 <b>73,4</b>	Chol (3,5) 0,0336 <b>26,6</b>	17,0	n.b.	80	572
103	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	CH (4,5) 0,0417 <b>37,1</b>	MCH (9,0) 0,0706 <b>62,9</b>	14,7	n.b.	80	598
105	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	Tol (4,5) 0,0423 <b>32,7</b>	Bal (9,0) 0,0871 <b>67,3</b>	21,1	6,33	80	563
106	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	Xyl (10,0) 0,0814 <b>81,9</b>	Dec (3,5) 0,0180 <b>18,1</b>	15,5	2,16	80	586
132	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	BA (13,5) 0,1027 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	704
133	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	CH (11,1) 0,1028 <b>89,3</b>	Dec (2,4) 0,0123 <b>10,7</b>	14,7	1,92	80	650
134	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	MCH (13,5) 0,1059 <b>100,0</b>	/	14,3	n.b.	90	660
135	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	Tol (13,5) 0,1270 <b>100,0</b>	/	16,6	2,22	90	740
136	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	Xyl (13,5) 0,1099 <b>100,0</b>	/	16,6	2,23	90	685
137	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,036	Benz (13,5) 0,1519 <b>100,0</b>	/	17,2	2,19	80	620
173	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	0,036	BA (13,5) 0,1027 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	457
174	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	0,036	Tol (13,5) 0,1270 <b>100,0</b>	/	16,6	2,22	90	359
181 (135)	24,0 0,1704 <b>80,7</b>	6,0 0,0407 <b>19,3</b>	0,036	Tol (20,25) 0,1905 <b>100,0</b>	/	16,6	2,22	90	760
182 (150)	24,0 0,1705 <b>80,7</b>	6,0 0,0407 <b>19,3</b>	0,036	BA (20,25) 0,1541 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	740
184 (173)	18,0 0,1278 <b>61,1</b>	12,0 0,0815 <b>38,9</b>	0,036	BA (20,25) 0,1541 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	590

186 (97)	24,0 0,1705 <b>80,7</b>	6,0 0,0407 <b>19,3</b>	0,036	Tol (6,75) 0,0635 <b>37,5</b>	MCH (13,5) 0,1059 <b>62,5</b>	15,3	n.b.	80	730
187 (151)	24,0 0,1705 <b>80,7</b>	6,0 0,0407 <b>19,3</b>	0,036	BA (20,25) 0,1541 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	670
191	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	0,036	Tol (4,5) 0,0423 <b>37,5</b>	MCH(9,0) 0,0706 <b>62,5</b>	15,3	n.b.	80	540
192	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	0,036	BA (13,5) 0,1027 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	580
193	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	0,036	BA (13,5) 0,1027 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	590
150	16,0 0,113639 <b>80,71</b>	4,0 0,027163 <b>19,29</b>	0,182	BA (13,5) 0,1027 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	730
151	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,364	BA (13,5) 0,1027 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	730
152	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,091	BA (13,5) 0,1027 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	715
153	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,545	BA (13,5) 0,1027 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	640
166	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	0,091	BA (20,0) 0,1522038 <b>100,0</b>	/	15,8	4,21	90	720

### 6.1.2.2 AP<sub>Theta</sub>

**Tab.6.1.2:** Löslichkeitsparameters  $\delta$ , relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  der Theta-Lösungsmittelmischungen bei der Theta-Temperatur und spezifische Oberfläche S der AP<sub>theta</sub>

Proben-Nr.	Lm1 (ml) mol (mol% bezogen auf Lm)	Lm2 (ml) (mol) (mol% bezogen auf Lm)	Theta Temperatur [°C]	$\epsilon$ (berechnet)	$\delta$ (MPa) <sup>1/2</sup> (berechnet)	S [m <sup>2</sup> /g]
AP <sub>Theta</sub> aus 80,7mol% DVB						
116	Tol(6,3) 0,0593 <b>61,6</b>	Dec(7,2) 0,0369 <b>38,4</b>	65	2,1	14,9	326
117	CH(11,1) 0,1028 <b>89,3</b>	Dec(2,4) 0,0123 <b>10,7</b>	65	1,9	14,9	521
119	Tet(7,7) 0,0798 <b>72,8</b>	Dec(5,8) 0,0298 <b>27,2</b>	65	2,1	14,9	528
121	Chlo(6) 0,0748 <b>66,0</b>	Dec(7,5) 0,0385 <b>33,9</b>	60	2,9	15,1	412
130	Tol(5,5) 0,0518	Hep(8) 0,0546	65	2,0	15,3	554



	<b>48,7</b>	<b>51,3</b>				
131	Tet(6,7) 0,069474 <b>59,9</b>	Hep(6,8) 0,0464145 <b>40,1</b>	65	2,0	15,3	460
AP <sub>Theta</sub> aus 61,1 mol% DVB						
129	Xyl(6) 0,0488 <b>48,8</b>	Hep(7,5) 0,0512 <b>51,2</b>	65	2,0	15,3	324
Polymer						
	Polystyren		65	2,3	15,8 (berechnet) 18,0 (Literatur)	
	DVB-EVB-CP (80,7 mol% DVB)				16,6 (berechnet)	

### 6.1.2.3 AP<sub>Tetra</sub>

**Tab.6.1.3:** Zusammensetzung, Chlorgehalt  $w_{Cl}$  und spezifische Oberfläche  $S$  der AP<sub>Tetra</sub>,  $c_{AIBN}$ ,  $x_{Tetra}$  in den Porogenmischungen und Löslichkeitsparameter  $\delta$  von Tetrachlormethan und der Porogenmischungen bei der Polymerisationstemperatur

	Organische Phase					Wäß- rige Phase					
	Monomer-Phase			Lm-Phase							
Proben-Nr.	X <sub>DVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>EVB</sub> (ml) (mol%)	C <sub>AIBN</sub> (g) (mol/l)	X <sub>Tetra</sub> (ml) (mol) (mol% bezogen auf Lm)	X <sub>Lm2</sub> (ml) (mol) (mol% bezogen auf Lm)	Φ <sub>H20</sub> (ml) (Vol%)	δ (MPa) <sup>1/2</sup>	T (°C)	S (m²/g)	w <sub>Cl</sub> (%)	w <sub>N</sub> (%)
110	16,0 80,7	4,0 19,3	0,2  0,036	(10) 0,1036 85,2	Decan (3,5) 0,0180 14,8	150 81,7	15,3	70	670	3,7	0,1
119	16,0 80,7	4,0 19,3	0,2  0,036	(7,7) 0,0798 72,8	Decan (5,8) 0,0298 27,2	150 81,7	14,9	Theta 65	528	1,9	0,1
131	16,0 80,7	4,0 19,3	0,2  0,036	(6,7) 0,0695 59,9	Heptan (6,8) 0,0464 40,1	150 81,7	15,3	Theta 65	460	1,5	0,1
138	16,0 80,7	4,0 19,3	0,4  0,073	(13,5) 0,1399 100,0	/	150 81,7	16,2	75	720	7,8	0,2
139	16,0 80,7	4,0 19,3	0,2  0,036	(13,5) 0,1399 100,0	/	150 81,7	16,2	75	420	3,4	0,1
140	16,0 80,7	4,0 19,3	0,2  0,036	(13,5) 0,1399 100,0	/	150 81,7	16,4	65	391	2,9	0,1
162	16,0 80,7	4,0 19,3	1,0  0,182	(13,5) 0,1399 100,0	/	150 81,7	16,2	75	780	12,1	0,4

# Anhang 1

175	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	3,0 <b>0,546</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	150 <b>81,7</b>	16,2	75	760	11,2 0,9
176	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	150 <b>81,7</b>	16,2	75	780	10,9 0,4
177	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	150 <b>81,7</b>	16,2	75	n.b.	10,7 0,3
178	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	150 <b>81,7</b>	16,2	75	n.b.	10,9 0,3
179	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	150 <b>81,7</b>	16,2	75	n.b.	10,0 0,3
180 (162)	24,0 <b>80,7</b>	6,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(20,25) 0,2098 <b>100,0</b>	/	200 <b>79,9</b>	16,2	75	750	12,7 0,4
188 (138)	24,0 <b>80,7</b>	6,0 <b>19,23</b>	0,6 <b>0,073</b>	(20,25) 0,2098 <b>100,0</b>	/	200 <b>79,9</b>	16,2	75	750	8,3 0,2
194	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	40 <b>54,4</b>	16,2	75	580	9,1 0,3
198 (162)	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	40 <b>54,4</b>	16,2	75	520	9,6 0,3
199	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	40 <b>54,4</b>	16,2	75	550	10,4 0,4
200	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	40 <b>54,4</b>	16,2	75	570	10,7 0,4
202	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	40 <b>54,4</b>	16,2	75	560	9,9 0,4
219	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	20 <b>37,4</b>	16,2	75	670	10,4 0,3
220	12,0 <b>61,07</b>	8,0 <b>38,93</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	150 <b>81,7</b>	16,2	75	530	10,1 0,4
221	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	80 <b>70,5</b>	16,2	75	730	12,2 0,4
222	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	/	40 <b>54,4</b>	16,2	75	730	12,8 0,4
230 (162)	48,0 <b>80,7</b>	12,0 <b>19,3</b>	3,0 <b>0,183</b>	(40) 0,4145 <b>100,0</b>	/	200 <b>66,7</b>	16,2	75	730	10,3 0,6
231 (200)	36,0 <b>61,1</b>	24,0 <b>38,9</b>	3,0 <b>0,183</b>	(40) 0,4145 <b>100,0</b>	/	200 <b>66,7</b>	16,2	75	470	8,2 0,5
232 (162)	48,0 <b>80,7</b>	12,0 <b>19,3</b>	3,0 <b>0,183</b>	(40) 0,4145 <b>100,0</b>	/	400 <b>80,0</b>	16,2	75	690	10,7 0,5
233 (200)	36,0 <b>61,1</b>	24,0 <b>38,9</b>	3,0 <b>0,4145</b>	(40) 0,4145 <b>100,0</b>	/	400 <b>80,0</b>	16,2	75	560	10,0 0,5

			<b>0,183</b>	<b>100,0</b>							
					<b>Druck (MPa)</b>						
1b	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	0,68 <b>81,7</b>	150	n.b.	70,86	630	9,1	0,6
2b	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	0,52 <b>81,7</b>	150	n.b.	70,86	760	10,9	0,4
3b	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	1,0 <b>0,182</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	0,84 <b>81,7</b>	150	n.b.	70,86	790	12,4	0,4

#### 6.1.2.4 Styren-DVB-EVB-CP<sub>Tetra</sub>

**Tab.6.1.4:** Zusammensetzung, Polymerisationsparameter, S, w<sub>Cl</sub> und w<sub>N</sub> der Styren-DVB-EVB-CP<sub>Tetra</sub> und AP<sub>Tetra</sub>

	Organische Phase					Wäß- rige Phase				
	Monomer-Phase			Lm-Phase						
Proben-Nr.	X <sub>DVB</sub> (ml) mol (mol%)	X <sub>EVB</sub> (ml) mol (mol%)	X <sub>Styren</sub> (ml) mol (mol%)	X <sub>Tetra</sub> (ml) mol (mol% bezogen auf Lm)	c <sub>AIBN</sub> (g) (mol) (mol/l)	φ <sub>H2O</sub> (ml) (Vol%)	T (°C)	S (m <sup>2</sup> /g)	w <sub>Cl</sub> (%)	w <sub>N</sub> (%)
	<b>59,7 Vol%</b>			<b>40,3 Vol%</b>						
160	0,6 0,0043 <b>2,5</b>	0,4 0,0027 <b>1,6</b>	19,0 0,1653 <b>95,9</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	n.b.	6,8	n.b.
161	1,08 0,0077 <b>4,5</b>	0,72 0,0049 <b>2,9</b>	18,2 0,1583 <b>92,6</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	n.b.	6,0	0,5
163	1,2 0,0085 <b>5,0</b>	0,8 0,0054 <b>3,2</b>	18,0 0,1566 <b>91,8</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	n.b.	8,8	0,4
164	3,0 0,0213 <b>12,9</b>	2,0 0,0136 <b>8,2</b>	15,0 0,1305 <b>78,9</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	n.b.	7,6	0,5
165	2,1 0,0149 <b>8,9</b>	1,4 0,0095 <b>5,7</b>	16,5 0,1435 <b>85,4</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	n.b.	7,0	0,4
2. (163)	1,2 0,0085 <b>5,0</b>	0,8 0,0054 <b>3,2</b>	18,0 0,1566 <b>91,8</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	60 <b>64,2</b>	75	n.b.	5,1	0,4
11. (164)	3,0 0,0213 <b>12,9</b>	2,0 0,0136 <b>8,2</b>	15,0 0,1305 <b>78,9</b>	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	60 <b>64,2</b>	75	n.b.	7,5	0,4
162	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	780	12,1	0,4
175	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	/	(13,5) 0,1399	3,0 0,0183	150 <b>81,7</b>	75	760	11,2	0,9

# Anhang 1

				<b>100,0</b>						
176	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	780	10,9	0,4
177	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	n.b.	10,7	0,3
178	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	n.b.	10,9	0,3
179	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	n.b.	10,0	0,3
180 (162)	24,0 <b>80,7</b>	6,0 <b>19,3</b>	/	(20,25) 0,2098 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	200 <b>79,9</b>	75	750	12,7	0,4
188 (138)	24,0 <b>80,7</b>	6,0 <b>19,3</b>	/	(20,25) 0,2098 <b>100,0</b>	0,6 0,0037 <b>0,073</b>	200 <b>79,9</b>	75	750	8,3	0,2
194	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	40 <b>54,4</b>	75	580	9,1	0,3
198 (162)	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	40 <b>54,4</b>	75	520	9,6	0,3
199	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	40 <b>54,4</b>	75	550	10,4	0,4
200	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	40 <b>54,4</b>	75	570	10,7	0,4
202	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	40 <b>54,4</b>	75	560	9,9	0,4
219	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	20 <b>37,4</b>	75	670	10,4	0,3
220	12,0 <b>61,1</b>	8,0 <b>38,9</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	75	530	10,1	0,4
221	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	80 <b>70,5</b>	75	730	12,2	0,4
222	16,0 <b>80,7</b>	4,0 <b>19,3</b>	/	(13,5) 0,1399 <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	40 <b>54,4</b>	75	730	12,8	0,4
	<b>60 Vol%</b>			<b>40 Vol%</b>						
230 (162)	48,0 <b>80,7</b>	12,0 <b>19,3</b>	/	(40) 0,4145 <b>100,0</b>	3,0 0,0183 <b>0,183</b>	200 <b>66,7</b>	75	730	10,3	0,6
231 (200)	36,0 <b>61,1</b>	24,0 <b>38,9</b>	/	(40) 0,4145 <b>100,0</b>	3,0 0,0183 <b>0,183</b>	200 <b>66,7</b>	75	470	8,2	0,5
232 (162)	48,0 <b>80,7</b>	12,0 <b>19,3</b>	/	(40) 0,4145 <b>100,0</b>	3,0 0,0183 <b>0,183</b>	400 <b>80,0</b>	75	690	10,7	0,5
233 (200)	36,0 <b>61,1</b>	24,0 <b>38,9</b>	/	(40) 0,4145 <b>100,0</b>	3,0 0,0183 <b>0,183</b>	400 <b>80,0</b>	75	560	10,0	0,5

### 6.1.2.5 Styren-DVB-EVB-CP<sub>Dicl</sub> und AP<sub>Dicl</sub>

**Tab. 6.1.5:** Zusammensetzung, Polymerisationsparameter, Quellgrad Q, S, w<sub>Cl</sub> und w<sub>N</sub> gering vernetzter Styren-DVB-EVB-CP<sub>Dicl</sub> und latent poröser AP<sub>Dicl</sub>

	Organische Phase					Wäß- rige Phase				
	Monomer-Phase			Lm-Phase						
Proben-Nr.	X <sub>DVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>EVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>Styren</sub> (ml) (mol%)	Lm (ml) (mol) (mol.% bezogen auf Lm)	c <sub>Ini</sub> (g) (mol) (mol/l)	φ <sub>H2O</sub> (ml) (Vol%)	T (°C)	S [m <sup>2</sup> /g]	w <sub>Cl</sub> (%)	w <sub>N</sub> (%)
	59,7 Vol%			40,3 Vol%						
				1,2- Dichlorethan	AIBN					
218	16,0 80,7	4,0 19,3	/	(13,5)  100,0	1,0 0,0061 0,182	40 54,4	75	745	1,0	0,6
223	16,0 80,7	4,0 19,3	/	(13,5)  100,0	1,0 0,0061 0,182	150 81,7	75	780	3,3	0,5
224	16,0 80,7	4,0 19,3	/	(13,5)  100,0	1,0 0,0061 0,182	80 70,5	75	780	1,0	0,7
225	16,0 80,7	4,0 19,3	/	(13,5)  100,0	1,0 0,0061 0,182	20 37,4	75	720	1,1	0,6
12. (Dex)	3,0 0,0213 12,9	2,0 0,0136 8,2	15,0 0,1305 78,9	(13,5)  100,0	1,0 0,0061 0,182	150 81,7	83	n.b.	1,0	0,5
13. (Dex)	2,1 0,0149 8,9	1,4 0,0095 5,7	16,5 0,1435 85,4	(13,5)  100,0	1,0 0,0061 0,182	60 64,2	83	n.b.	0,7	0,6
15. (TH)	2,1 0,0149 8,9	1,4 0,0095 5,7	16,5 0,1435 85,4	(13,5)  100,0	1,0 0,0061 0,182	60 64,2	83	n.b.	0,6	0,6
16. (TH)	1,2 0,0085 5,0	0,8 0,0054 3,2	18,0 0,1566 91,8	(13,5)  100,0	1,0 0,0061 0,182	60 64,2	83	n.b.	0,3	0,6

### 6.1.2.6 AP<sub>Sty</sub> und Styren-DVB-EVB-CP<sub>3/4Cl</sub>

**Tab.6.1.6:** Zusammensetzung, Polymerisationsparameter, Quellgrad Q, S, w<sub>Cl</sub> und w<sub>N</sub> gering vernetzter AP<sub>Sty</sub> und chlorhaltiger Styren-DVB-EVB-CP<sub>3/4Cl</sub> (c<sub>Ini</sub>: Initiatorkonzentration)

	Organische Phase					Wäß- rige Phase				
	Monomer-Phase			Lm-Phase						
Proben-Nr.	X <sub>DVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>EVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>Styren</sub> (ml) (mol%)	Lm (ml) (mol) (mol.% bezogen auf Lm)	c <sub>Ini</sub> (g) (mol) (mol/l)	φ <sub>H2O</sub> (ml) (Vol%)	T (°C)	Q [gTol/ gP]	w <sub>Cl</sub> (%)	w <sub>N</sub> (%)
	<b>59,7 Vol%</b>			<b>40,3 Vol%</b>						
				<b>Trichlor- ethylen</b>	<b>AIBN</b>					
4.	1,2 0,0085 <b>5,0</b>	0,8 0,0054 <b>3,2</b>	18,0 0,1566 <b>91,8</b>	(13,5)  <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	60 <b>64,2</b>	86	2,7	9,7	0,5
6.	2,1 0,0149 <b>8,9</b>	1,4 0,0095 <b>5,7</b>	16,5 0,1435 <b>85,4</b>	(13,5)  <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	60 <b>64,2</b>	86	1,9	11,7	0,5
8.	3,0 0,0213 <b>12,9</b>	2,0 0,0136 <b>8,2</b>	15,0 0,1305 <b>78,9</b>	(13,5)  <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	60 <b>64,2</b>	86	0,8	11,6	0,5
10.	3,0 0,0213 <b>12,9</b>	2,0 0,0136 <b>8,2</b>	15,0 0,1305 <b>78,9</b>	(13,5)  <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	86	0,6	12,4	0,6
				<b>Tetrachlor- ethylen</b>	<b>AIBN</b>					
3.	1,2 0,0085 <b>5,0</b>	0,8 0,0054 <b>3,2</b>	18,0 0,1566 <b>91,8</b>	(13,5)  <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	60 <b>64,2</b>	90	3,7	3,5	0,6
5.	2,1 0,0149 <b>8,9</b>	1,4 0,0095 <b>5,7</b>	16,5 0,1435 <b>85,4</b>	(13,5)  <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	60 <b>64,2</b>	90	2,0	6,0	0,5
7.	3,0 0,0213 <b>12,9</b>	2,0 0,0136 <b>8,2</b>	15,0 0,1305 <b>78,9</b>	(13,5)  <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	60 <b>64,2</b>	90	1,4	6,0	0,5
9.	3,0 0,0213 <b>12,9</b>	2,0 0,0136 <b>8,2</b>	15,0 0,1305 <b>78,9</b>	(13,5)  <b>100,0</b>	1,0 0,0061 <b>0,182</b>	150 <b>81,7</b>	90	1,3	4,7	0,6
	<b>100 Vol.-%</b>			<b>Porogen</b>	<b>BBPO (g)</b>					
2	1,2 0,0085 <b>3,7</b>	0,8 0,0054 <b>2,4</b>	25 0,2175 <b>93,9</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	93	1,8	/	/
3	1,2 0,0085 <b>3,7</b>	0,8 0,0054 <b>2,4</b>	25 0,2175 <b>93,9</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	83	1,7	/	/
5	1,2 0,0085 <b>3,7</b>	0,8 0,0054 <b>2,4</b>	25 0,2175 <b>93,9</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	80	1,8	/	/
6	1,2	0,8	25	/	0,4	150	80	1,9	/	/

	0,0085 <b>3,7</b>	0,0054 <b>2,4</b>	0,2175 <b>93,9</b>			<b>84,8</b>				
7	1,2 0,0085 <b>3,7</b>	0,8 0,0054 <b>2,4</b>	25 0,2175 <b>93,9</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	80	1,9	/	/
8	1,2 0,0085 <b>3,7</b>	0,8 0,0054 <b>2,4</b>	25 0,2175 <b>93,9</b>	Tol (25,0) Hep (25,0)	0,25	150 <b>84,8</b>	80	4,6	/	/
9	1,2 0,0085 <b>3,7</b>	0,8 0,0054 <b>2,4</b>	25 0,2175 <b>93,9</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	80	1,4	/	/
10	3 0,0213 <b>9,4</b>	2 0,0136 <b>6,0</b>	22 0,1914 <b>84,6</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	80	0,8	/	/
14	3 0,0213 <b>9,4</b>	2 0,0136 <b>6,0</b>	22 0,1914 <b>84,6</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	80	0,8	/	/
15	3 0,0213 <b>9,4</b>	2 0,0136 <b>6,0</b>	22 0,1914 <b>84,6</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	88	0,7	/	/
17	3 0,0213 <b>9,4</b>	2 0,0136 <b>6,0</b>	22 0,1914 <b>84,6</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	90	1,1	/	/
18	1,2 0,0085 <b>3,7</b>	0,8 0,0054 <b>2,4</b>	25 0,2175 <b>93,9</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	85	1,6	/	/
19	6 0,0426 <b>19,6</b>	4 0,0272 <b>12,5</b>	17 0,1479 <b>67,9</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	85	0,7	/	/
45	8 0,0568 <b>26,0</b>	2 0,0136 <b>6,2</b>	17 0,1479 <b>67,8</b>	/	0,25	150 <b>84,8</b>	75	1,1	/	/
	<b>100 Vol%</b>			Porogen	AIBN (g) (mol) (mol/l)					
154	0,7 0,0051 <b>3,0</b>	0,5 0,0032 <b>1,9</b>	18,8 0,1635 <b>95,1</b>	/	0,2 0,0012 <b>0,061</b>	150 <b>88,2</b>	70	2,6	/	n.b.
155	0,6 0,0043 <b>2,5</b>	0,4 0,0027 <b>1,6</b>	19,0 0,1653 <b>95,9</b>	/	0,2 0,0012 <b>0,061</b>	150 <b>88,2</b>	70	3,1	/	n.b.
156	0,5 0,0034 <b>2,0</b>	0,3 0,0021 <b>1,3</b>	19,2 0,1670 <b>96,7</b>	/	0,2 0,0012 <b>0,061</b>	150 <b>88,2</b>	70	3,1	/	n.b.
157	0,4 0,0030 <b>1,7</b>	0,3 0,0019 <b>1,1</b>	19,3 0,1679 <b>97,2</b>	/	0,2 0,0012 <b>0,061</b>	150 <b>88,2</b>	70	3,2	/	n.b.
158	1,0 0,0068 <b>4,0</b>	0,6 0,0043 <b>2,5</b>	18,4 0,1601 <b>93,5</b>	/	0,2 0,0012 <b>0,061</b>	150 <b>88,2</b>	70	1,9	/	n.b.
159	1,1 0,0077 <b>4,5</b>	0,7 0,0049 <b>2,9</b>	18,2 0,1583 <b>92,6</b>	/	0,2 0,0012 <b>0,061</b>	150 <b>88,2</b>	70	1,9	/	n.b.
1.	0,6 0,0043 <b>2,5</b>	0,4 0,0027 <b>1,6</b>	19,0 0,1653 <b>95,9</b>	/	0,2 0,0012 <b>0,061</b>	150 <b>88,2</b>	90	1,9	/	0.10

### 6.1.3 Tabellen zur Copolymerisation

#### 6.1.3.1 AP<sub>p-Cl</sub>

**Tab.6.1.7:** Zusammensetzung, Polymerisationsparameter und spezifische Oberflächen S der AP<sub>p-Cl</sub>, Lm: Buthylacetat (BA)

	Organische Phase					Wäß- rige Phase				
	Monomer-Phase			Lm-Phase						
Proben-Nr.	X <sub>DVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>EVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>p-Cl</sub> (ml) (mol%)	BA (ml) (mol) (mol% bezogen auf Lm)	CAIBN (g) (mol) (mol/l)	φ <sub>H2O</sub> (ml) (Vol%)	T (°C)	S [m²/g ]	w <sub>Cl</sub> (%)	w <sub>N</sub> (%)
	59,7 Vol%			40,3 Vol%						
141	12,0 0,0852 59,0	3,0 0,0204 14,1	5,0 0,0390 26,9	(13,5) 0,1027 100,0	0,2 0,0012 0,036	150 81,7	90	475	7,4	0,1
142	12,0 0,0852 59,0	3,0 0,0204 14,1	5,0 0,0390 26,9	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150 81,7	90	510	7,4	0,2
143	14,0 0,09943 69,7	3,5 0,0238 16,7	2,5 0,0195 13,6	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150 81,7	90	570	4,2	0,2
144	10,0 0,0710 48,5	2,5 0,01698 11,6	7,5 0,0584 39,9	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150 81,7	90	400	10,3	0,2
145	12,0 0,0852 59,0	3,0 0,0204 14,1	5,0 0,0390 26,9	(13,5) 0,1027 100,0	1,0 0,0061 0,182	150 81,7	90	585	7,0	0,5
183	18,0 0,1278 59,0	4,5 0,0306 14,1	7,5 0,0584 26,9	(13,5) 0,1027 100,0	1,5 0,0091 0,182	200 79,9	90	590	7,1	0,6
185	18,0 0,1278 59,0	4,5 0,0306 14,1	7,5 0,0584 26,9	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,049	200 79,9	90	550	7,5	0,3
196	9,0 0,0639 44,51	6,0 0,0407 28,37	5,0 0,0390 27,12	(13,5) 0,1027 100,0	0,2 0,0012 0,090	60 64,2	90	400	8,4	0,2
204	13,0 0,0923 64,3	3,3 0,0224 15,6	3,7 0,0288 20,1	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150 81,7	90	530	5,7	0,3
205	12,0 0,0852 59,0	3,0 0,0204 14,1	5,0 0,0390 26,9	(13,5) 0,1027 100,0	0,6 0,0037 0,109	150 81,7	90	540	7,0	0,3
206	12,0 0,0852 59,0	3,0 0,0204 14,1	5,0 0,0390 26,9	(13,5) 0,1027 100,0	0,8 0,0049 0,146	150 81,7	90	525	6,8	0,4
207	15,0 0,1065 75,2	3,8 0,0258 18,2	1,2 0,0094 6,6	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150 81,7	90	665	2,0	0,2
214	13,0 0,0923 56,4	3,3 0,0224 13,7	6,3 0,0491 29,9	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150 80,6	90	n.b.	7,8	0,2
226	12,0 0,0852 59,0	3,0 0,0204 14,1	5,0 0,0390 26,9	(13,5) 0,1027 100,0	3,0 0,0183 0,546	150 81,7	90	510	7,1	n.b.



6.1.3.2 AP<sub>NPMI</sub>**Tab.6.1.8:** Zusammensetzung, Polymerisationsparameter und spezifischen Oberflächen S der AP<sub>NPMI</sub>, Lm: Buthylacetat (BA)

Proben-Nr.	Organische Phase					wäss- rige Phase			
	Monomer-Phase			Lm-Phase					
	X <sub>DVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>EVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>NPMI</sub> (g) (mol%)	BA (ml) (mol) (mol% bezogen auf Lm)	c <sub>AIBN</sub> (g) (mol) (mol/l)				
	59,7 Vol%			40,3 Vol%					
146	14,0 0,0994 70,8	3,5 0,0238 16,9	3,0 0,0173 12,3	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150	90	520	1,7
147	14,0 0,0994 70,8	3,5 0,0238 16,9	3,0 0,0173 12,3	(13,5) 0,1027 100,0	1,0 0,0061 0,182	150	90	600	1,8
148	12,8 0,0909 65,6	3,2 0,0217 15,7	4,5 0,0260 18,7	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150	90	410	2,1
149	14,8 0,1051 75,7	3,7 0,0251 18,1	1,5 0,0087 6,2	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150	90	670	1,0
189	19,2 0,1364 65,6	4,8 0,0326 15,7	6,8 0,0390 18,7	(20,25) 0,1541 100,0	0,6 0,0037 0,072	200	90	530	2,1
197	9,6 0,0682 49,5	6,4 0,0435 31,6	4,5 0,0260 18,9	(13,5) 0,1027 100,0	0,2 0,0012 0,090	60	90	540	2,0
203	9,6 0,0682 49,5	6,4 0,0435 31,6	4,5 0,0260 18,9	(13,5) 0,1027 100,0	0,2 0,0012 0,036	150	90	n.b.	2,0
208	15,4 0,1094 78,2	3,85 0,0261 18,7	0,8 0,0043 3,1	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150	90	670	0,6
209	13,6 0,0966 72,8	3,4 0,0231 17,4	2,3 0,0130 9,8	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150	90	630	1,2
210	14,0 0,0994 70,8	3,5 0,0238 16,9	3,0 0,0173 12,3	(13,5) 0,1027 100,0	0,6 0,0037 0,109	150	90	580	1,5
211	14,0 0,0994 70,8	3,5 0,0238 16,9	3,0 0,0173 12,3	(13,5) 0,1027 100,0	0,2 0,0012 0,036	150	90	500	1,6
212	14,0 0,0994 70,8	3,5 0,0238 16,9	3,0 0,0173 12,3	(13,5) 0,1027 100,0	0,8 0,0049 0,146	150	90	590	1,8
213	12,8 0,0909 65,6	3,2 0,0217 15,7	4,5 0,0260 18,7	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,180	60	90	375	2,4
215	13,44 0,0855 65,8	3,36 0,0228 17,6	3,75 0,0217 16,6	(13,5) 0,1027 100,0	0,4 0,0024 0,073	150	90	445	1,7
227	14,0 0,0994 70,8	3,5 0,0238 16,9	3,0 0,0173 12,3	(13,5) 0,1027 100,0	3,0 0,0183 0,546	150	90	n.b.	2,4

## 6.2 Anhang 2

### 6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Friedel-Crafts-Alkylierung

In einem 100ml Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Calciumchloridrohr werden 2g gering vernetztes AP<sub>Sty</sub> (A-CP) mit 20ml Dichlorethan versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei quillt das Polymere in dem Lösungsmittel.

Zum Kolbeninhalt gibt man 20ml des Chlormethylierungsmittels dazu. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur 15 min gerührt und durch Eiskühlung auf 5°C abgekühlt. Dann werden 0,2 ml SnCl<sub>4</sub> in kleinen Mengen zugegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 10°C steigt. Das Gemisch wird 4h bei T<sub>1</sub>= 5-10°C gerührt, auf T<sub>2</sub>=60 bis 80°C aufgeheizt und dann weitere 15 Stunden gerührt. Das vernetzte Produkt (N-CP) wird abfiltriert, mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen. Das N-CP wird im Vakuum bei 80°C getrocknet und analysiert /Organikum (1975)/.

### 6.2.2 Tabellen zur Chloralkylierung und Nachvernetzung der AP (A-CP)

#### 6.2.2.1 mit Tetrachlormethan

**Tab.6.2.2.1:** Parameter zur Nachvernetzung (Zusammensetzung der A-CP, Katalysator, Temperaturführung), Quellgrad Q, spezifische Oberfläche S und Chlorgehalt w<sub>Cl</sub> der A-CP und N-CP (Tetrachlormethan V= 40ml)

N-CP	A-CP	X <sub>A-CP</sub> [mol%] X <sub>DVB</sub> X <sub>EVb</sub> X <sub>Styren</sub>			w <sub>Cl</sub> A-CP [%]	Q A-CP [gTol/g P]	S A-CP [m <sup>2</sup> /g]	Kat.	Temperatur- führung	w <sub>Cl</sub> N-CP [%]	Q N-CP (gTol/g P)	S N-CP [m <sup>2</sup> /g]
								AlCl <sub>3</sub> [g]				
11	164	12,9	8,2	78,9	7,6	1,4	n.b.	1,0	24h bei 60°C	3,7	1,8	n.b.
15	165	8,9	5,7	85,4	7,0	1,8	n.b.	1,0	24h bei 60°C	3,5	2,4	n.b.
19	159	4,5	2,9	92,6	/	1,9	n.b.	1,0	48h bei 20°C	2,7	1,7	n.b.
33	180	80,7	19,3	/	12,7	0,8	750	1,0	4h bei 5-10°C, 15h bei 76°C	10,5	1,0	n.b.
35	200	61,1	38,9	/	10,7	1,0	570	1,0	4h bei 5-10°C, 15h bei 76°C	9,5	1,2	n.b.
63	180	80,7	19,3	/	12,7	0,8	750	1,0	4h bei 5-10°C	4,0	n.b.	790
64	200	61,1	38,9	/	10,7	1,0	570	1,0	4h bei 5-10°C	10,2	n.b.	480
92	1b	80,7	19,3	/	9,1	n.b.	630	1,0	4h bei 5-10°C	7,2	n.b.	445
106	232	80,7	19,3	/	10,7	n.b.	690	0,5	4h bei 5-10°C	8,7	n.b.	680
107	233	61,1	38,9	/	10,0	n.b.	520	0,5	4h bei 5-10°C	8,4	n.b.	610
								SnCl <sub>4</sub> [ml]				
37	161	4,5	2,9	92,6	6,0	3,2	n.b.	0,1	4h bei 5-10°C, 15h bei 25°C	3,1	4,4	n.b.
43	10	9,4	6,0	84,6	/	0,8	n.b.	0,2	5h bei 6 0°C	5,8	n.b.	n.b.
47	15	9,4	6,0	84,6	/	0,7	n.b.	0,4	5h bei 60°C, 2h bei 25°C	2,3	0,9	n.b.
48	15	9,4	6,0	84,6	/	0,7	n.b.	0,2	5h bei 70°C,	3,9	0,9	n.b.

								2h bei 25°C				
49	15	9,4	6,0	84,6	/	0,7	n.b.	0,6	5h bei 60°C, 2h bei 25°C	2,8	1,4	n.b.
50	15	9,4	6,0	84,6	/	0,7	n.b.	0,8	5h bei 60°C, 2h bei 25°C	3,8	0,9	n.b.
51	15	9,4	6,0	84,6	/	0,7	n.b.	0,2	5h bei 40°C, 2h bei 25°C	3,7	0,7	n.b.
55	11.	12,9	8,2	78,9	7,51	1,1	n.b.	0,2	8h bei 70°C	4,7	1,5	n.b.

### 6.2.2.2 Mit 1,2-Dichlorethylen, Trichlorethylen und Tetrachlorethylen

**Tab.6.2.2.2:** Parameter zur Nachvernetzung (Zusammensetzung der A-CP, Katalysator, Temperaturführung), Quellgrad Q, spezifische Oberfläche S und Chlorgehalt  $w_{Cl}$  der A-CP und N-CP (1,2-Dichlorethan (Qm) V=20ml, Chlormethylierungsmittel V= 20ml)

N-CP	A-CP	X <sub>A-CP</sub> [mol%] X <sub>DVB</sub> X <sub>EVb</sub> X <sub>Styren</sub>			w <sub>Cl</sub> A-CP [%]	Q A-CP [gTol/gP]	S A-CP [m <sup>2</sup> /g]	Kat.	Temperatur- führung	w <sub>Cl</sub> N-CP [%]	Q N-CP (gTol/gP)
								AlCl <sub>3</sub> [g]			
1,2-Dichlorethylen											
9	159	4,5	2,9	92,6	/	1,9	n.b.	0,5	24h bei 40°C 24h bei 60°C	2,2	2,0
10	19	19,6	12,5	67,9	/	0,7	n.b.	0,5	24h bei 40°C 24h bei 60°C	3,6	1,3
21	159	4,5	2,9	92,6	/	1,9	n.b.	1,0	4h bei 5°C 20h bei 20°C	7,6	1,5
25	154	3,0	1,9	95,1	/	2,6	n.b.	1,0	4h bei 5°C 20h bei 20°C	10,1	2,3
29	19	19,6	12,5	67,9	/	0,7	n.b.	1,0	24h bei 40°C 24h bei 60°C	3,1	0,9
31	10	9,4	6,0	84,6	/	0,8	n.b.	1,0	24h bei 40°C 24h bei 60°C	3,8	1,1
34	180	80,7	19,3	/	12,7	0,8	750	1,0	4h bei 5°C 20h bei 80°C	15,3	0,7
36	200	61,1	38,9	/	10,7	1,0	570	1,0	4h bei 5°C 20h bei 80°C	15,4	0,8
Trichlorethylen											
5	156	2,0	1,3	96,7	/	3,1	n.b.	1,0	24h bei 40°C 24h bei 60°C	3,0	3,0
7	156	2,0	1,3	96,7	/	3,1	n.b.	1,0	24h bei 20°C 24h bei 60°C	2,1	6,0
32	10	9,4	6,0	84,6	/	0,8	n.b.	1,0	4h bei 5°C 20h bei 20°C	4,0	1,4
								SnCl <sub>4</sub> [ml]			
1,2-Dichlorethylen											
44	10	9,4	6,0	84,6	/	0,8	n.b.	0,2	24h bei 20°C 24h bei 25°C	1,7	0,9
Trichlorethylen											
41	163	5,0	3,2	91,8	8,8	2,7	n.b.	0,2	24h bei 20°C, 24h bei 25°C	2,3	3,6
45	10	9,4	6,0	84,6	/	0,8	n.b.	0,2	24h bei 20°C, 24 h bei 25°C	1,5	1,0
Tetrachlorethylen											
46	10	9,4	6,0	84,6	/	0,8	n.b.	0,2	24h bei 20°C, 24h bei 25°C	3,3	0,9

### 6.2.2.3 Nachvernetzung hochporöser AP<sub>Tetra</sub>

**Tab.6.2.2.3:** Nachvernetzungsparameter (Temperatur und Katalysatoranteil), spezifische Oberfläche S, Quellgrad Q w<sub>Cl</sub> der A-CP und N-CP (x<sub>DVB</sub>= 61,1 und 80,7mol%)

N-CP	A-CP	Zusammen- setzung A-CP [mol%] x <sub>DVB</sub> x <sub>EVb</sub> x <sub>Styren</sub>	w <sub>Cl</sub> A-CP [%]	Q A-CP [gTol/g P]	S A-CP [m <sup>2</sup> /g]	Kat. [g] [ml] [mol]	Temperatur- führung	w <sub>Cl</sub> N-CP [%]	Q N-CP (gTol/ gP)	S N-CP [m <sup>2</sup> /g]
						AlCl <sub>3</sub>				
Dichlormethan										
104	232	80,71 19,29 /	10,7	n.b.	690	0,5	4h bei 5°C 20h bei 20° C	6,4	n.b.	810
105	233	61,07 38,93 /	10,0	n.b.	520	0,5	4h bei 5°C 20h bei 20°C	3,0	n.b.	770
1,2-Dichlorethan/Dichlormethan										
66	180	80,71 19,29 /	12,7	0,8	750	1,0	4h bei 5°C 20h bei 20°C	2,3	n.b.	n.b.
67	200	61,07 38,93 /	10,7	1,0	570	1,0	4h bei 5°C 20h bei 20°C	4,3	n.b.	580
91	1b	80,71 19,29 /	9,1	n.b.	630	1,0	4h bei 5°C 20h bei 20°C	5,0	n.b.	820
102	232	80,71 19,29 /	10,7	n.b.	690	0,5	4h bei 5°C 20h bei 20° C	5,9	n.b.	930
108	232	80,71 19,29 /	10,7	n.b.	690	0,5	4h bei 5°C 20h bei 20° C	6,0	n.b.	890
109	233	61,07 38,93 /	10,0	n.b.	520	0,5	4h bei 5°C 20h bei 20°C	3,3	n.b.	720
1,2-Dichlorethan										
72	180	80,71 19,29	12,7	0,83	750	1,0	4h bei 5°C 20h bei 20°C	2,94	n.b.	890
73	200	61,07 38,93	10,67	1,04	570	1,0	4h bei 5°C 20h bei 20°C	2,81	n.b.	720
103	233	61,07 38,93	9,97	n.b.	520	0,5	4h bei 5°C 20h bei 20°C	3,17	n.b.	700
Tetrachlormethan										
63	180	80,71 19,29 /	12,7	0,8	750	1,0	4h bei 5-10°C	4,0	n.b.	790
64	200	61,07 38,93 /	10,7	1,0	570	1,0	4h bei 5-10°C	10,2	n.b.	480
92	1b	80,71 19,29 /	9,1	n.b.	630	1,0	4h bei 5-10°C	7,2	n.b.	445
106	232	80,71 19,29 /	10,7	n.b.	690	0,5	4h bei 5-10°C	8,7	n.b.	680
107	233	61,07 38,93 /	10,0	n.b.	520	0,5	4h bei 5-10°C	8,4	n.b.	610

## 6.3 Anhang 3

### 6.3.1 Tabellen zur Variation der Partikelgröße der AP

**Tab.6.3.1:** Polymerisationsbedingungen (Zusammensetzung der organischen und wässrigen Phase, Temperatur, Druck und Rührerdrehzahl) bei der Herstellung der A-CP

Proben-Nr.	Organische Phase				Wässrige Phase			Drehzahl (U/min)	T (°C)
	X <sub>DVB</sub> (ml) (mol%)	X <sub>EVb</sub> (ml) (mol%)	Lm1 (ml) (mol) (mol% bezogen auf Lm)	Lm2 (ml) (mol) (mol% bezogen auf Lm)	m <sub>Stab</sub> (g)	φ <sub>H2O</sub> (ml) (Vol%)	n <sub>NaCl</sub> (g) (mol)		
73	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	Chon (10,0) 0,0964 <b>84,3</b>	Dec (3,5) 0,0180 <b>15,7</b>	FH 0,25	60 (64,17)	(2,9) 0,050	500	70
83x	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	MCH (13,5) 0,1059 <b>100,0</b>	/	Dextran 0,5	150 (81,74)	(2,9) 0,050	750	80
85x	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	BA (13,5) 0,1024 <b>100,0</b>	/	FH 0,25	150 (81,74)	(2,9) 0,050	500	80
96	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	CH (10,0) 0,0926 <b>79,5</b>	Hep (3,5) 0,0239 <b>20,5</b>	FH 0,5	150 (81,74)	(2,9) 0,050	500	80
97	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	MCH (9,0) 0,0706 <b>62,5</b>	Tol (4,5) 0,0423 <b>37,5</b>	FH 0,5	150 (81,74)	(2,9) 0,050	500	80
105	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	Tol (4,5) 0,0423 <b>32,7</b>	Bal (9,0) 0,0871 <b>67,3</b>	FH 0,5	150 (81,74)	(2,9) 0,050	500	80
110	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	Tetra (10) 0,1036 <b>85,2</b>	Decan (3,5) 0,0180 <b>14,8</b>	FH 0,5	150 (81,74)	(2,9) 0,050	500	70
117x	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	Tol(6,3) 0,0593 <b>61,6</b>	Dec(7,2) 0,0369 <b>38,4</b>	TH 0,25	150 (81,74)	(2,9) 0,050	500	Theta65
119	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	Tet(7,7) 0,0798 <b>72,8</b>	Dec(5,8) 0,0298 <b>27,2</b>	FH 0,5	150 (81,74)	(2,9) 0,050	400	Theta65
121	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	Tetra (7,7) 0,0798 <b>72,8</b>	Decan (5,8) 0,0298 <b>27,2</b>	FH 0,5	150 (81,74)	(2,9) 0,050	400	Theta60
133	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	CH (11,1) 0,1028 <b>89,3</b>	Dec (2,4) 0,0123 <b>10,7</b>	TH 0,25	150 (81,74)	(2,9) 0,050	500	80
162	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	Tetra (13,5) 0,140 <b>100,0</b>	/	TH 0,25	150 (81,74)	(2,9) 0,050	400	75
167	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	BA (20) 0,153 <b>100,0</b>	/	Weizenstärke 1,0	150 (59,99)	(2,9) 0,050	750	90
169	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	BA (20) 0,153 <b>100,0</b>	/	Weizenstärke 0,5	150 (59,99)	(2,9) 0,050	400	90

### Anhang 3

171	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	BA (20) 0,153 <b>100,0</b>	/	Weizen- stärke 0,5	150 (59,99)	(2,9) 0,050	500	90
180 (162)	24,0 <b>80,7</b>	6,0 <b>19,3</b>	Tetra (20,25) 0,210 <b>100,0</b>	/	FH 0,75	200 (59,94)	(4,35) 0,074	400	75
181 (135)	24,0 <b>80,7</b>	6,0 <b>19,3</b>	Tol (20,25) 0,191 <b>100,0</b>	/	FH 0,75	200 (59,94)	(4,35) 0,074	600	90
190	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	Tetra (13,5) 0,140 <b>100,0</b>	/	FH 0,75	75 (69,12)	(2,9) 0,050	750	90
198 (162)	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	Tetra (13,5) 0,140 <b>100,0</b>	/	TH 0,25	40 (54,42)	(2,9) 0,050	400	75
200	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	Tetra (13,5) 0,140 <b>100,0</b>	/	TH 0,25	40 (54,42)	(2,9) 0,050	400	75
202	12,0 0,0852 <b>61,1</b>	8,0 0,0543 <b>38,9</b>	Tetra (13,5) 0,140 <b>100,0</b>	/	TH 0,25	40 (54,42)	(2,9) 0,050	400	75
230 (162)	48,0 <b>80,7</b>	12,0 <b>19,3</b>	Tetra (40) 0,4145 <b>100,0</b>	/	TH 0,5	200 (66,67)	(8,7) 0,149	750	75
231 (200)	36,0 <b>61,1</b>	24,0 <b>38,9</b>	Tetra (40) 0,4145 <b>100,0</b>	/	TH 0,5	200 (66,67)	(8,7) 0,149	750	75
232 (162)	48,0 <b>80,7</b>	12,0 <b>19,3</b>	Tetra (40) 0,4145 <b>100,0</b>	/	TH 0,5	400 (80,0)	(8,7) 0,1488 7	500	75
233 (200)	36,0 <b>61,1</b>	24,0 <b>38,9</b>	Tetra (40) 0,4145 <b>100,0</b>	/	TH 0,5	400 (80,0)	(8,7) 0,1488 7	500	75
									T (°C) P (MPa)
1b	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	Tetra (13,5) 0,140 <b>100,0</b>	/	TH 0,2	150 (81,74)	(2,9) 0,0496 2	150	86 (0,55- 0,68)
2b	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	Tetra (13,5) 0,140 <b>100,0</b>	/	TH 1,0	150 (81,74)	(2,9) 0,0496 2	250	86 (0,35- 0,52)
3b	16,0 0,1136 <b>80,7</b>	4,0 0,0272 <b>19,3</b>	Tetra (13,5) 0,140 <b>100,0</b>	/	TH 1,0	150 (81,74)	(2,9) 0,0496 2	250	86 (0,7-0,84)

### 6.3.2 $AP_{\text{Theta}}$ , $AP_{\text{lat}}$ und $AP_{\text{Tetra}}$

**Tab.6.3.2:** Spezifischen Oberfläche S, Form und Partikelgrößenverteilung der  $AP_{\text{Theta}}$ ,  $AP_{\text{lat}}$  und  $AP_{\text{Tetra}}$  (Partikelmeßgerät LS Partikelgrößenanalysator (Institut für Chemie der Freien Universität Berlin))

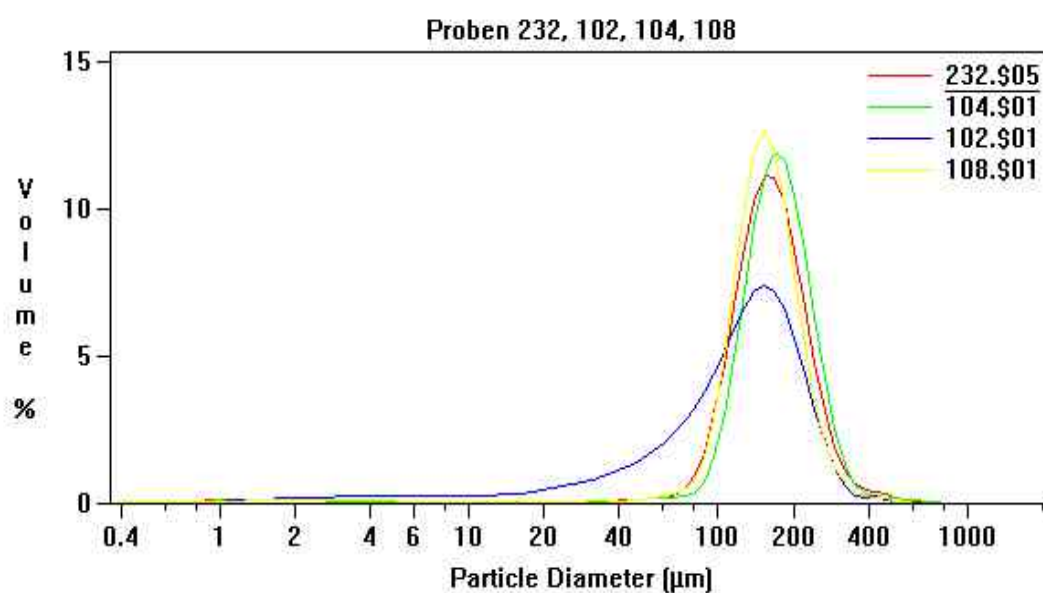
Proben-Nr.	Umsatz (%)	S (m <sup>2</sup> /g)	Form und Homogenität der A-CP	Partikelgrößenverteilung Mittlerer Partikeldurchmesser (µm)
73	100	504	regelmäßig, rund	234-595 (99,0%) 310-450 (67,8) <b>373</b>
83x	100	525	regelmäßig, rund	n.b.
85x	100	656	regelmäßig, rund, gesiebt	n.b.
91	n.b.	460	regelmäßig, rund	n.b.
96	100	684	regelmäßig, rund	ca. 1000
97	100	704	regelmäßig, rund	542-2000 (99,0%) 653-948 (55,6%) <b>787</b>
105	n.b.	563	regelmäßig, rund	101-492 (99,4%) 151-332 (79,5%) <b>183</b>
110	n.b.	670	regelmäßig, rund	194-494 (99,5%) 257-373 (69,3%) <b>310</b>
117x	n.b.	521	regelmäßig	n.b.
119	n.b.	528	regelmäßig, rund	410-2000 (97,5%) 595-1143 (56,9%) <b>717</b>
121	100	412	regelmäßig, rund	373-1255 (97,9%) 542-787 (58,1%) <b>653</b>
133	96,6	650	regelmäßig, rund	257-948 (95,7%) 410-595 (54,0%) <b>494</b>
162	100	780	regelmäßig, rund	282-864 (97,1%) 410-595 (59,9%) <b>494</b>
167	97,5	n.b.	regelmäßig, rund	n.b.
171	100	n.b.	regelmäßig, rund	n.b.
180 (wie 162)	100	750	regelmäßig, rund	147-1255 (93,2%) 340-653 (50,5%) <b>450</b>
181 (wie 135)	100	760	regelmäßig, rund	257-787 (97,6%) 373-542 (59,8%) <b>450</b>
190	96,0	n.b.	regelmäßig, klein, rund	n.b.
198 (wie 162)	n.b.	520	regelmäßig, rund	400-700
200	n.b.	570	regelmäßig, rund	1000
202	n.b.	560	regelmäßig, rund	1000-1500
230 (wie 162)	n.b.	730	regelmäßig, rund	n.b.
231 (wie 200)	n.b.	470	regelmäßig, rund	n.b.
232 (wie 162)	n.b.	690	regelmäßig, rund	103-248 (80,0%) 128-201 (50,0%) <b>147</b>
233 (wie 200)	n.b.	520	regelmäßig, rund	n.b.
2b	n.b.	760	regelmäßig, rund	1000-2000
3b	n.b.	790	regelmäßig, rund	1000-4000

### 6.3.3 A-CP, N-CP und Festphasenmaterial (SM)

**Tab.6.3.3:** Spezifische Oberfläche S und Partikelgrößenverteilung ausgewählter A-CP, N-CP und Festphasenmaterial (SM)  
(Partikelmeßgerät LS Partikelgrößenanalysator in Zusammenarbeit mit COULTER)

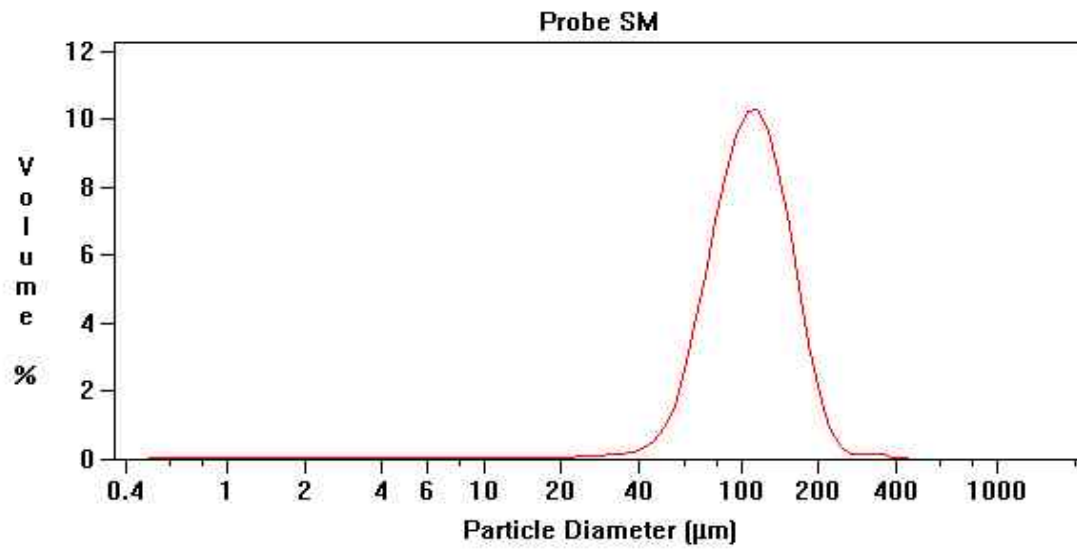
Proben-Nr.	S (m <sup>2</sup> /g)	Partikelgrößenverteilung (μm)					Mittlerer Partikeldurchmesser (μm)
		% < 10	25	50	75	90	
<b>A-CP</b>							
AP <sub>Tetra</sub> (232)	690	103	128	160	201	248	170
<b>N-CP</b>							
102	930	33	77	127	175	224	130
104	810	114	140	173	213	256	180
108	880	103	126	154	188	227	160
<b>Festphasen- material</b>							
SM	1016	67	85	109	138	168	114

### 6.3.4 Abbildungen zur Partikelgröße der A-CP, N-CP und SM



**Abb.6.3.1:** Partikelgrößenverteilung des A-CP (232) und der nachvernetzten N-CP (102, 104 und 108)





**Abb.6.3.2:** Partikelgrößenverteilung des handelsüblichen Festphasenmaterials SM

## 6.4 Anhang 4

### 6.4.1 Tabellen zur Porenstruktur der AP

**Tab.6.4.1:** Polymerisationsparameter ( $c_{AIBN}$ ), spezifische Oberfläche (S), Änderung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens nach fünfjähriger Lagerung der AP ( $\Delta S$  und  $\Delta V$ ) und  $V_p$  ausgewählter AP<sub>lat</sub>

Proben-Nr.	S (m <sup>2</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$\Delta S$ (m <sup>2</sup> /g) (%)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$\Delta v$ (cm <sup>3</sup> /g) (%)	$c_{AIBN}$ (mol/l)	Porogen
132	704 615	89 (12,6)	0,728 0,654	0,074 (10,2)	0,036	Butylacetat (BA)
97	704 709	/	n.b. 0,679	n.b.	0,036	Toluen / Methylcyclohexan (Tol / MCH)
151	730 696	34 (4,7)	n.b. 0,777	n.b.	0,363	Butylacetat (BA)
152	715 685	30 (4,2)	n.b. 0,712	n.b.	0,091	Butylacetat (BA)
153	640 610	30 (4,7)	n.b. 0,800	n.b.	0,545	Butylacetat (BA)
181	760 821	/	n.b. 0,611	n.b.	0,036	Toluen (Tol)
186	730 698	32 (4,4)	n.b. 0,640	n.b.	0,036	Toluen / Methylcyclohexan (Tol / MCH)

**Tab.6.4.2:**  $V_p$  (Mikro, Meso und Makro) der AP<sub>lat</sub>

Proben- Nr.	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Mikro) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Meso) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Makro) (cm <sup>3</sup> /g)
132	0,654	0,179	0,475	/
97	0,679	0,219	0,460	/
151	0,777	0,205	0,565	0,007
152	0,712	0,300	0,410	0,002
153	0,800	0,170	0,626	0,004
181	0,611	0,354	0,237	0,020
186	0,640	0,245	0,381	0,014

**Tab.6.4.3:** Porenweiten in den AP<sub>lat</sub>

Proben- Nr.	Porenweite 1 $w_p$ (nm)	$V_p$ ( $w_p$ ) (cm <sup>3</sup> /g*nm)	Porenweite 2 $w_p$ (nm)	$V_p$ ( $w_p$ ) (cm <sup>3</sup> /g*nm)
132	3,41	0,126	6,98	0,151
97	3,59	0,261	4,84	0,248
186	3,95	0,229	/	/
181r	3,60	0,239	/	/
132	3,41	0,126	6,98	0,151
152	3,60	0,089	6,01	0,099
151	3,68	0,094	7,58	0,166
153	3,44	0,080	9,72	0,153

**Tab.6.4.4:** Spezifische Oberfläche (S), Änderung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens nach fünfjähriger Lagerung der AP ( $\Delta S$  und  $\Delta V$ ) und  $V_p$  ausgewählter AP<sub>theta</sub>

Proben- Nr.	S (m <sup>2</sup> /g) nach der Herstellung nach 5 Jahren	$\Delta S$ (m <sup>2</sup> /g) (%)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) nach der Herstellung nach 5 Jahren	$\Delta V$ (cm <sup>3</sup> /g) (%)
119	528 277	251 (47,5)	n.b. 0,404	n.b.
121	412	148	n.b.	n.b.
121w	264 268	(35,9) 144 (35,0)	0,404 0,404	
124	409 236	173 (42,3)	n.b. 0,290	n.b.
125	450 346	104 (23,1)	n.b. 0,406	n.b.

**Tab.6.4.5:**  $V_p$  (Mikro, Meso und Makro) der AP<sub>theta</sub>

Proben- Nr.	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Mikro) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Meso) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Makro) (cm <sup>3</sup> /g)
132	0,654	0,179	0,475	/
119	0,404	0,068	0,318	0,018
121	0,404	0,063	0,323	0,018
121w	0,404	0,068	0,318	0,018
124	0,290	0,062	0,224	0,004
125	0,406	0,089	0,315	0,002

**Tab.6.4.6:** Polymerisationsparameter ( $x_{DVB}$ ,  $x_{Tetra}$ ,  $\phi_{H_2O}$ ,  $c_{AIBN}$  und  $p$ ), spezifische Oberfläche (S), Änderung der spezifischen Oberfläche nach fünfjähriger Lagerung der AP ( $\Delta S$ ) und  $V_p$  der AP<sub>Tetra</sub>

Proben- Nr.	S (m <sup>2</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$\Delta S$ (m <sup>2</sup> /g) (%)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$x_{DVB}$ (mol%)	$x_{Tetra}$ (mol%)	$\phi_{H_2O}$ (Vol.-%)	$c_{AIBN}$ (mol/l)	$p$ (MPa)
230	730 683	47 (6,4)	n.b. 0,466	80,7	100	66,7	0,183	0,1
232	690 n.b.	n.b.	0,443 n.b.	80,7	100	80,0	0,183	0,1
233	560 n.b.	n.b.	0,360 n.b.	61,1	100	80,0	0,183	0,1
222	730 639	91 (12,5)	n.b. 0,427	80,7	100	54,4	0,183	0,1
175	760 606	154 (20,3)	n.b. 0,482	80,7	100	81,7	0,545	0,1
176	780 n.b.	n.b.	n.b. n.b.	80,7	100	81,7	0,182	0,1
188	750 617	133 (17,7)	n.b. 0,431	80,7	100	79,9	0,073	0,1
1b	630 477	153 (24,3)	n.b. 0,370	80,7	100	81,7	0,182	0,68
2b	760 631	129 (17,0)	n.b. 0,456	80,7	100	81,7	0,182	0,52
3b	790 701	89 (11,3)	n.b. 0,522	80,7	100	81,7	0,182	0,84
110	670 n.b.	n.b.	n.b. n.b.	80,7	85,2	81,7	0,036	0,1
119	528 277	251 (47,5)	n.b. 0,404	80,7	72,8	81,7	0,036	0,1
125	450 346	104 (23,1)	n.b. 0,406	61,1	81,1	81,7	0,036	0,1
131	460 497	/	n.b. 0,429	80,7	59,9	81,7	0,036	0,1

**Tab.6.4.7:**  $V_p$  (Mikro, Meso und Makro) der AP<sub>Tetra</sub>

Proben- Nr.	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Mikro) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Meso) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Makro) (cm <sup>3</sup> /g)
230	0,466	0,230	0,234	0,002
232	0,443	0,301	0,142	0,001
233	0,360	0,226	0,132	0,002
222	0,427	0,278	0,149	0
175	0,482	0,252	0,227	0,003
188	0,431	0,214	0,216	0,001
1b	0,370	0,162	0,207	0,001
2b	0,456	0,266	0,183	0,007
3b	0,522	0,301	0,215	0,011
119	0,404	0,067	0,320	0,017
125	0,406	0,093	0,311	0,002
131	0,429	0,215	0,212	0,002

**Tab. 6.4.8:** Porenweiten in den AP<sub>Tetra</sub>

Proben- Nr.	Porenweite 1 $w_p$ (nm)	$V_p$ ( $w_p$ ) (cm <sup>3</sup> /g·nm)	Porenweite 2 $w_p$ (nm)	$V_p$ ( $w_p$ ) (cm <sup>3</sup> /g·nm)
230	3,65	0,313	/	/
232	3,66	0,122	/	/
233	3,75	0,128	/	/
175	3,77	0,329	/	/
1b	3,76	0,288	4,69	0,0042
2b	3,61	0,188	/	/
3b	3,77	0,242	/	/
119	3,63	0,189	/	/
125	3,68	0,683	/	/

**Tab. 6.4.9:** Polymerisationsparameter ( $x_{p-Clsty}$  und  $c_{AIBN}$ ), Chlorgehalt im AP ( $w_{Cl}$ ), spezifische Oberfläche (S), Änderung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens nach fünfjähriger Lagerung der AP ( $\Delta S$  und  $\Delta V$ ) und  $V_p$  ausgewählter AP<sub>p-Cl</sub>

Proben- Nr.	S (m <sup>2</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$\Delta S$ (m <sup>2</sup> /g) (%)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$\Delta V$ (cm <sup>3</sup> /g) (%)	$x_{p-Cl}$ (mol%)	$w_{Cl}$ (%)	$c_{AIBN}$ (mol/l)
207	665 631	34 (5,1)	n.b. 0,697	n.b.	6,6	2,03	0,073
204	530 544	14 (2,6)	n.b. 0,566	n.b.	20,1	5,65	0,073
185	550 452	98 (17,8)	n.b. 0,533	n.b.	27,0	7,49	0,049
183	590 500	90 (15,3)	n.b. 0,635	n.b.	27,0	7,11	0,182
196	400 354	46 (11,5)	n.b. 0,554	n.b.	27,1	8,36	0,036
214	n.b. 416	n.b.	n.b. 0,446	n.b.	27,0	7,75	0,073

**Tab.6.4.10:**  $V_p$  (Mikro, Meso und Makro) der AP<sub>p-Cl</sub>

Proben- Nr.	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Mikro) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Meso) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Makro) (cm <sup>3</sup> /g)
207	0,697	0,207	0,481	0,009
204	0,566	n.b.	n.b.	n.b.
185	0,533	0,134	0,387	0,012
183	0,635	0,166	0,469	/
196	0,554	0,100	0,360	0,094
214	0,446	0,266	0,180	/

**Tab.6.4.11:** Polymerisationsparameter ( $x_{DVB}$ ), Chlormethylierungsmittel, spezifische Oberfläche (S), Änderung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens nach fünfjähriger Lagerung der AP ( $\Delta S$  und  $\Delta V$ ) und  $V_p$  ausgewählter N-CP im Vergleich zu den A-CP

Proben- Nr.	S (m <sup>2</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$\Delta S$ (m <sup>2</sup> /g) (%)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$\Delta V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) (%)	$x_{DVB}$ (mol%)	Chloralkylierungs- mittel
A-CP						
232	690 n.b.	n.b.	0,443 n.b.	n.b.	80,7	/
233	560 n.b.	n.b.	0,360 n.b.	n.b.	61,1	/
N-CP						
102	930 n.b.	n.b.	0,578 n.b.	n.b.	80,7	1,2-Dichlorethan/ Dichlormethan
103	700 587	113 (16,1)	0,387 0,361	0,026 (6,7)	61,1	1,2-Dichlorethan
104	810 705	105 (13,0)	0,487 0,448	0,039 (8,0)	80,7	Dichlormethan
105	770 n.b.	n.b.	0,482 n.b.	n.b.	61,1	Dichlormethan
106	680 536	144 (21,2)	0,384 0,352	0,032 (8,3)	80,7	Tetrachlormethan
107	610 n.b.	n.b.	0,375 n.b.	n.b.	61,1	Tetrachlormethan
108	890 760	130 (14,6)	0,518 0,469	0,049 (9,5)	80,7	1,2-Dichlorethan/ Dichlormethan
109	720 644	76 (10,6)	0,467 0,432	0,035 (7,5)	61,1	1,2-Dichlorethan/ Dichlormethan

**Tab.6.4.12:**  $V_p$  (Mikro, Meso und Makro) der A-CP und N-CP nach der Herstellung und nach fünfjähriger Lagerung

Proben- Nr.	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$V_p$ (Mikro) (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$V_p$ (Meso) (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	$V_p$ (Makro) (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren
232	0,443 n.b.	0,301 n.b.	0,142 n.b.	0,001 n.b.
233	0,360 n.b.	0,226 n.b.	0,132 n.b.	0,002 n.b.
102	0,578 n.b.	0,396 n.b.	0,178 n.b.	0,004 n.b.
103	0,387 0,361	0,286 0,269	0,097 0,09	0,004 0,002
104	0,487 0,448	0,347 0,315	0,138 0,131	0,002 0,002
105	0,482	0,318	0,162	0,002

Proben- Nr.	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	V <sub>p</sub> (Mikro) (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	V <sub>p</sub> (Meso) (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren	V <sub>p</sub> (Makro) (cm <sup>3</sup> /g) nach Herstellung nach 5 Jahren
	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
106	0,384 0,352	0,260 0,236	0,122 0,111	0,002 0,005
107	0,375 n.b.	0,251 n.b.	0,122 n.b.	0,002 n.b.
108	0,518 0,469	0,363 0,343	0,151 0,124	0,004
109	0,467 0,432	0,312 0,285	0,151 0,142	0,004 0,005

**Tab.6.4.13:** Porenweiten in den N-CP und A-CP

Proben- Nr.	Porengröße 1 w <sub>p</sub> (nm) nach Herstellung nach 5 Jahren	V <sub>p</sub> (w <sub>p</sub> ) (cm <sup>3</sup> /g*nm) nach Herstellung nach 5 Jahren
232	3,66 n.b.	0,122 n.b.
233	3,75 n.b.	0,128 n.b.
102	3,76 n.b.	0,202 n.b.
103	3,65 3,61	0,040 0,038
104	3,75 3,60	0,097 0,086
105	3,75 n.b.	0,144 n.b.
106	3,74 3,62	0,077 0,076
107	3,67 n.b.	0,109 n.b.
108	3,67 3,61	0,120 0,106
109	3,95 3,61	0,284 0,129

## 6.4.2 Abbildungen zur Porenstruktur

### • $AP_{lat}$

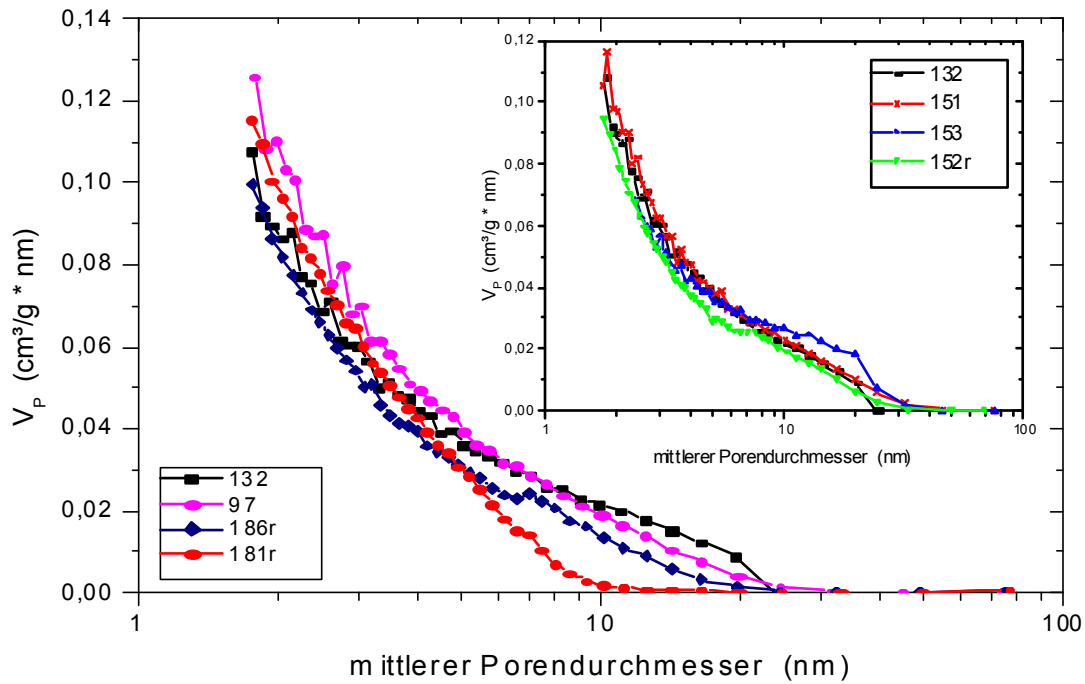


Abb.6.4.1: Porengrößenverteilung in den  $AP_{lat}$ , (Insert: Variation von  $c_{AIBN}$ )

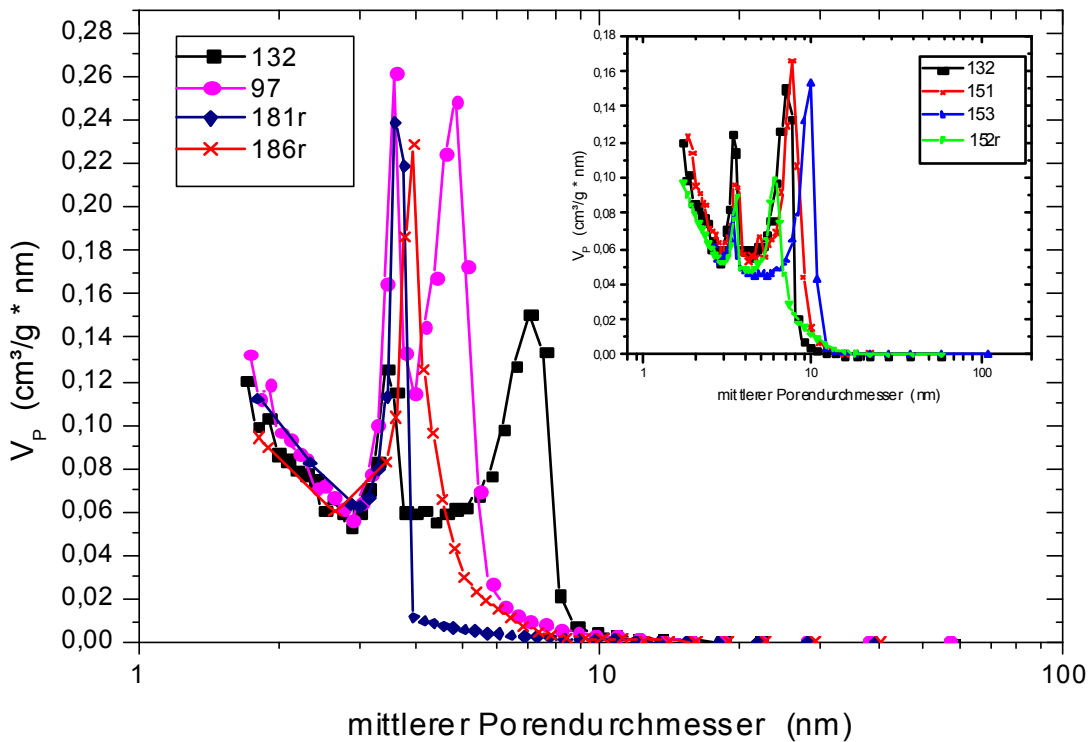
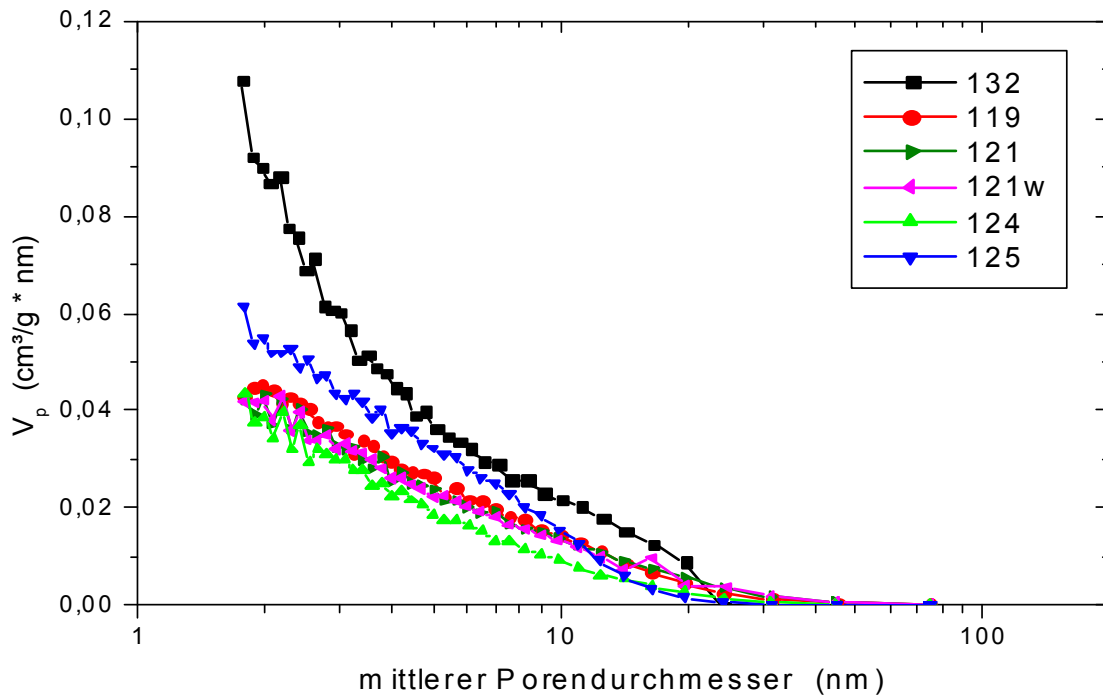
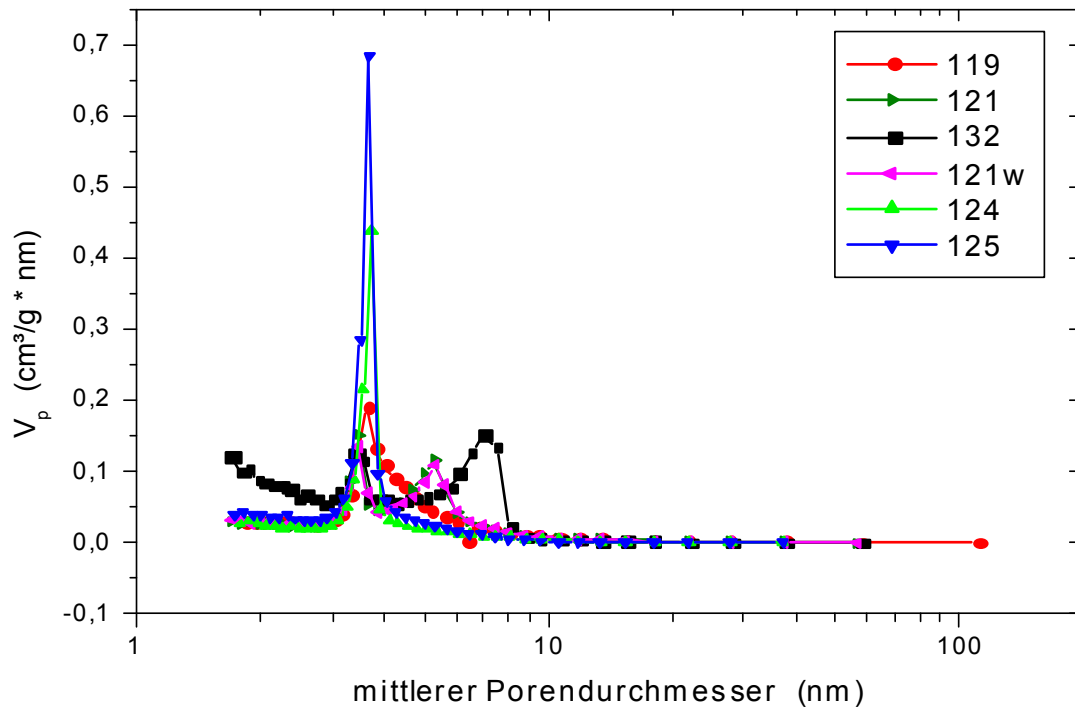


Abb.6.4.2: Porenweiten in den  $AP_{lat}$ , (Insert: Variation von  $c_{AIBN}$ )

•  $AP_{\text{Theta}}$

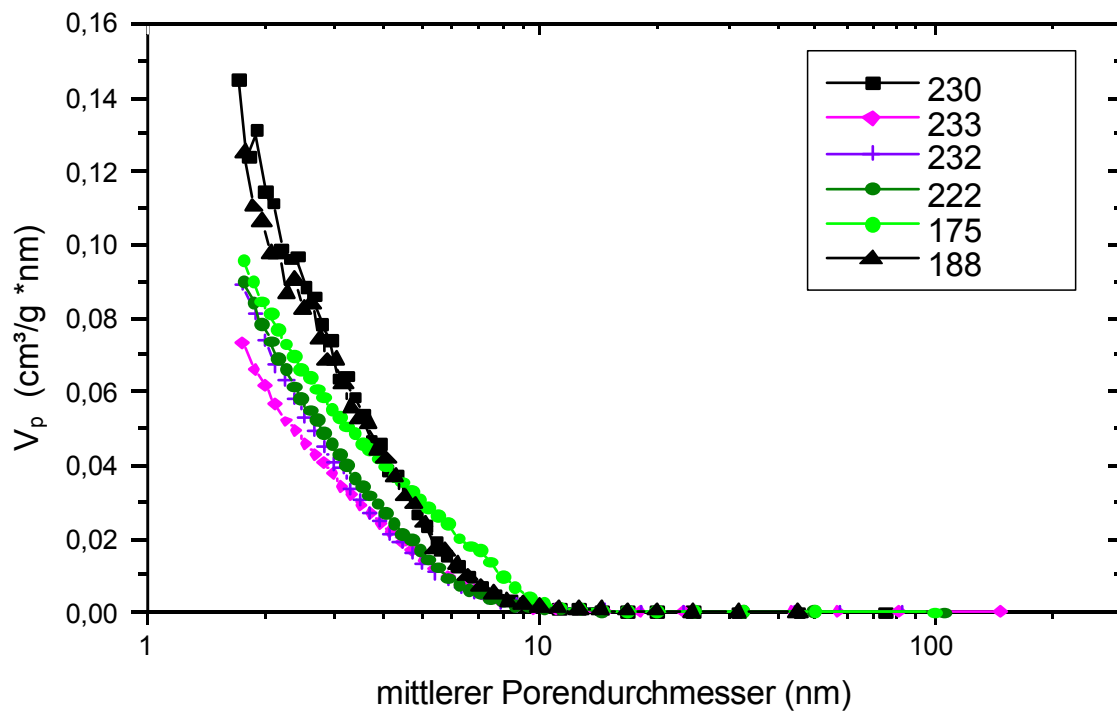
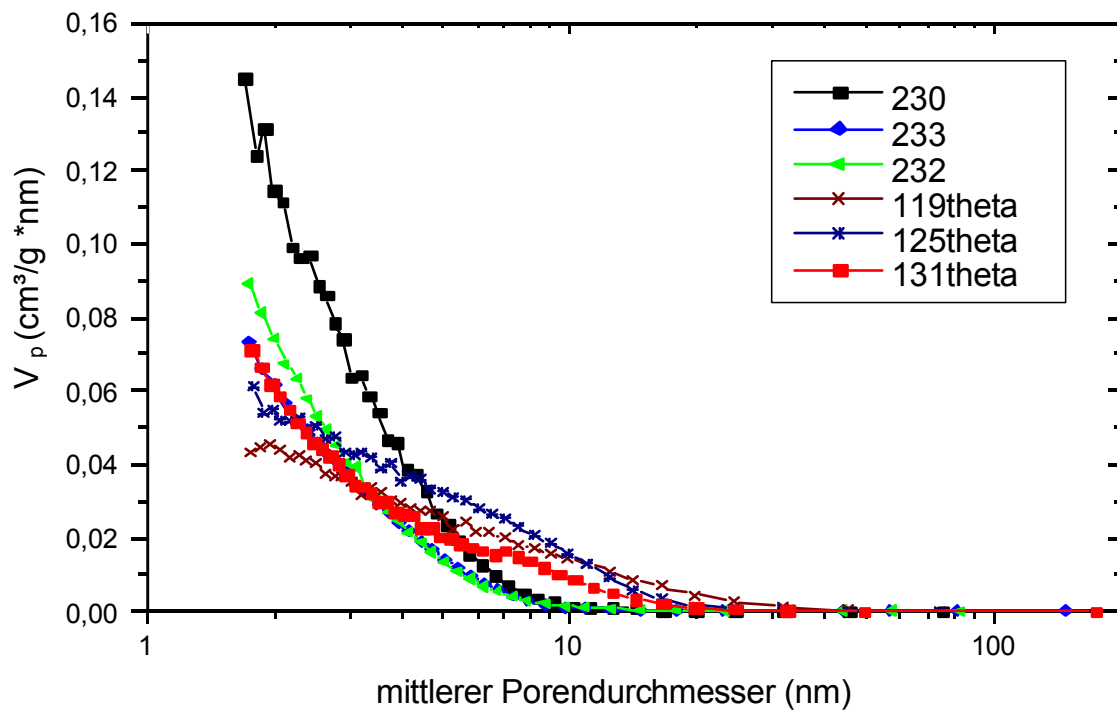


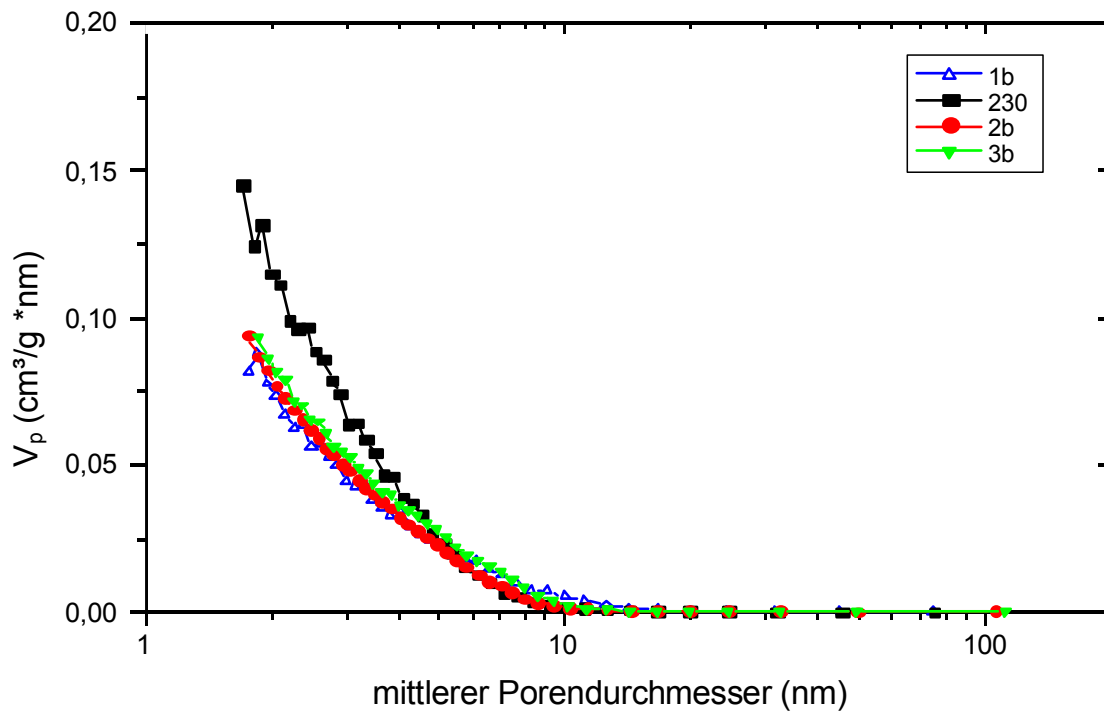
**Abb.6.4.3:** Porengrößenverteilung in den  $AP_{\text{theta}}$  im Vergleich zu  $AP_{\text{lat}}(132)$  (w =wiederholte Messung)



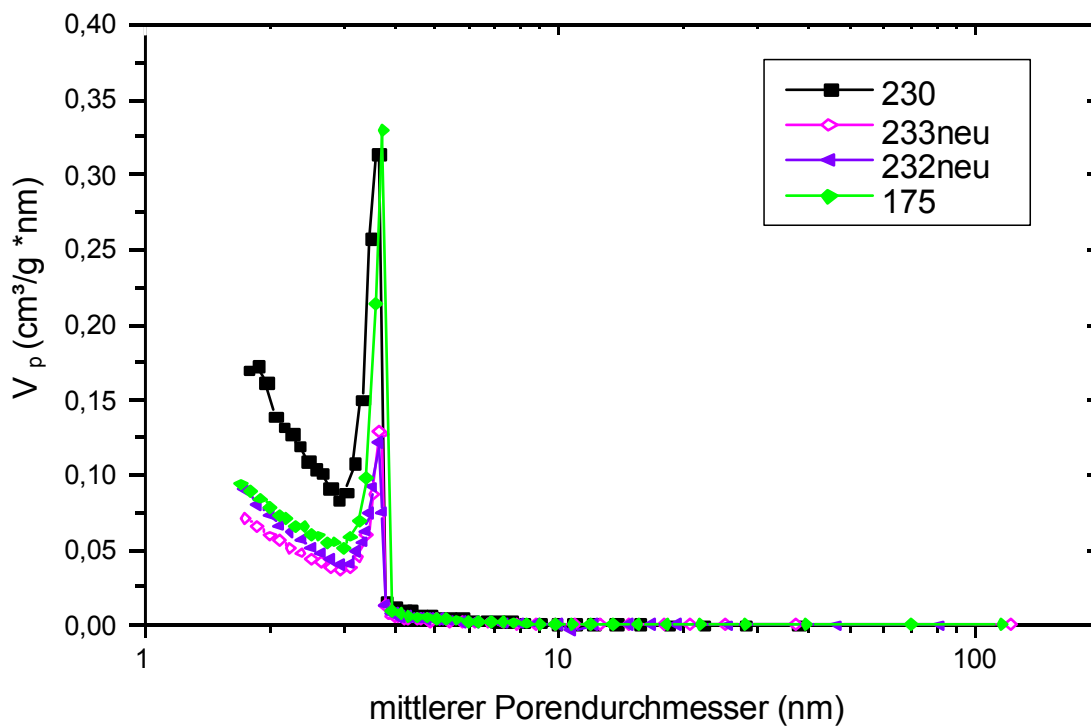
**Abb.6.4.4:** Porenweiten in den  $AP_{\text{theta}}$  im Vergleich zu  $AP_{\text{lat}}(132)$  (w =wiederholte Messung)



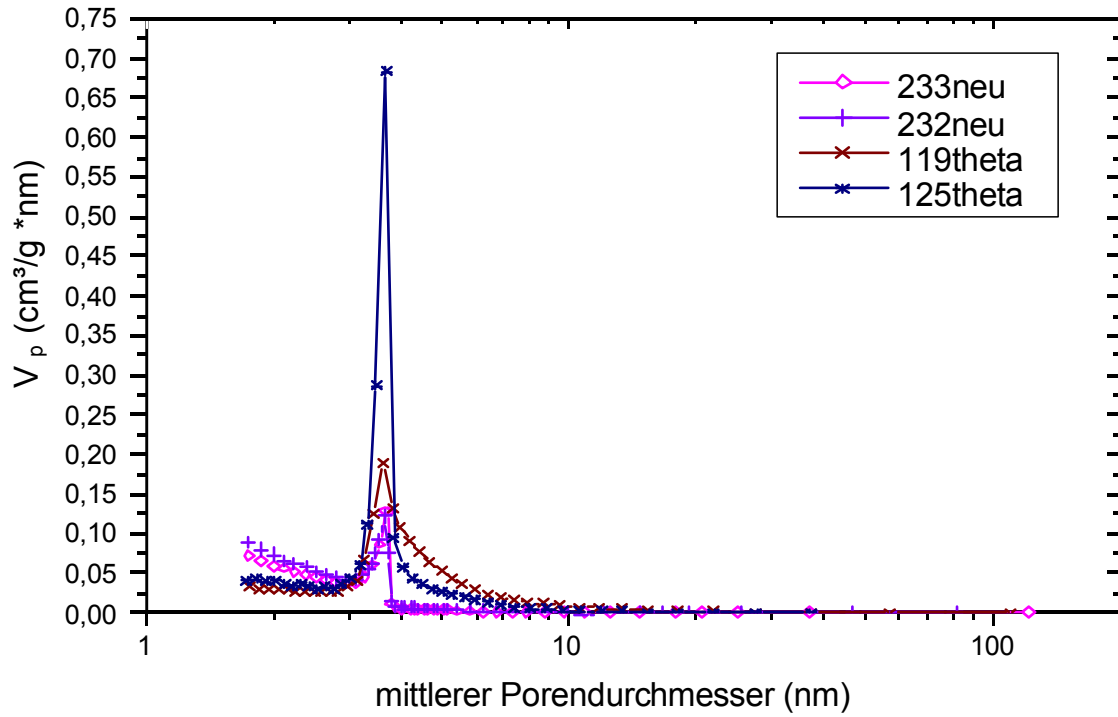
•  $AP_{Tetra}$ Abb. 6.4.5: Porengrößenverteilungen in den  $AP_{Tetra}$  ( $x_{Tetra} = 100$  mol% )Abb.6.4.6: Porengrößenverteilungen in den  $AP_{Tetra}$  ( $x_{Tetra} = 59,9-100$  mol%)



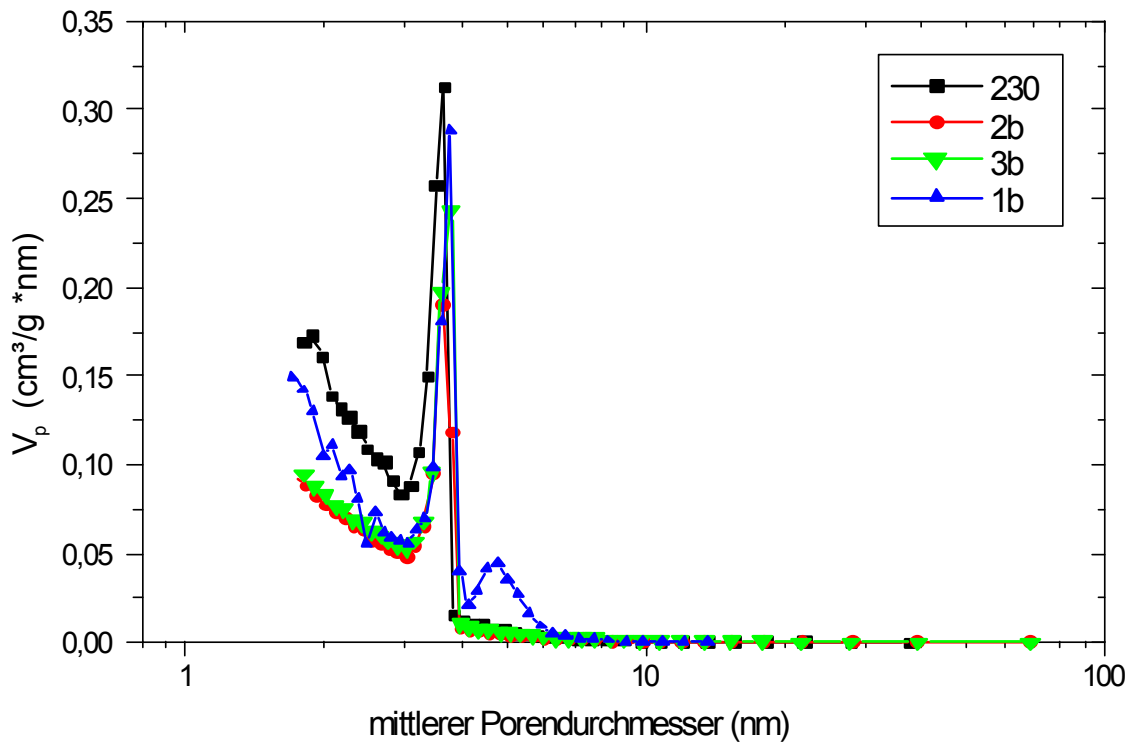
**Abb.6.4.7:** Porengrößenverteilungen in den  $AP_{Tetra}$ ; Variation des Polymerisationsdruckes ( $p=0,1-0,84$  MPa) ( $x_{Tetra}=100$  mol%)



**Abb.6.4.8:** Porenweiten in den  $AP_{Tetra}$  ( $x_{Tetra}=100$  mol%)

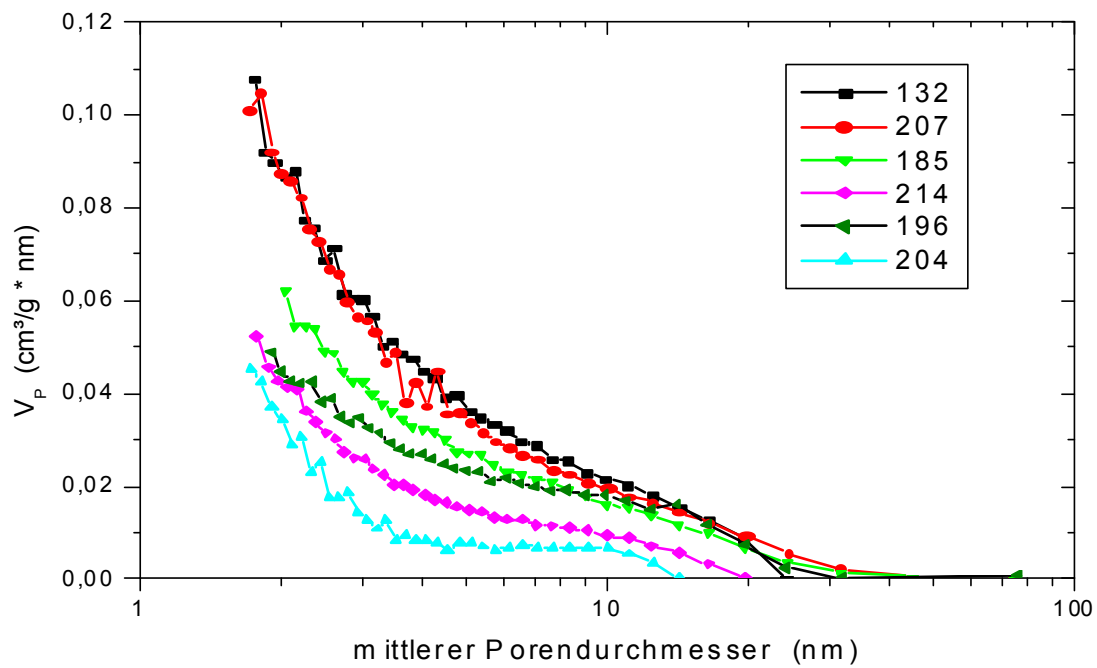


**Abb.6.4.9:** Porenweiten in den AP<sub>Tetra</sub> ( $x_{\text{Tetra}} = 59,9\text{-}100$  mol%)

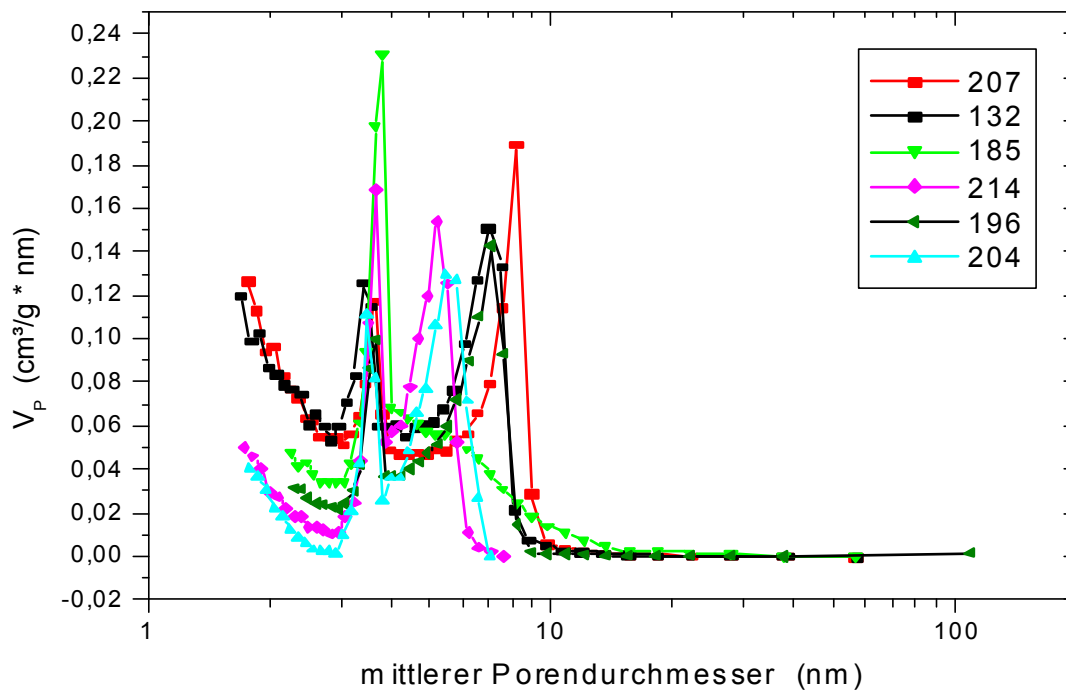


**Abb.6.4.10:** Porenweiten in den AP<sub>Tetra</sub> : Variation des Polymerisationsdruckes ( $p=0,1\text{-}0,84$  MPa) ( $x_{\text{Tetra}}=100$  mol%)

•  $AP_{p-Cl}$

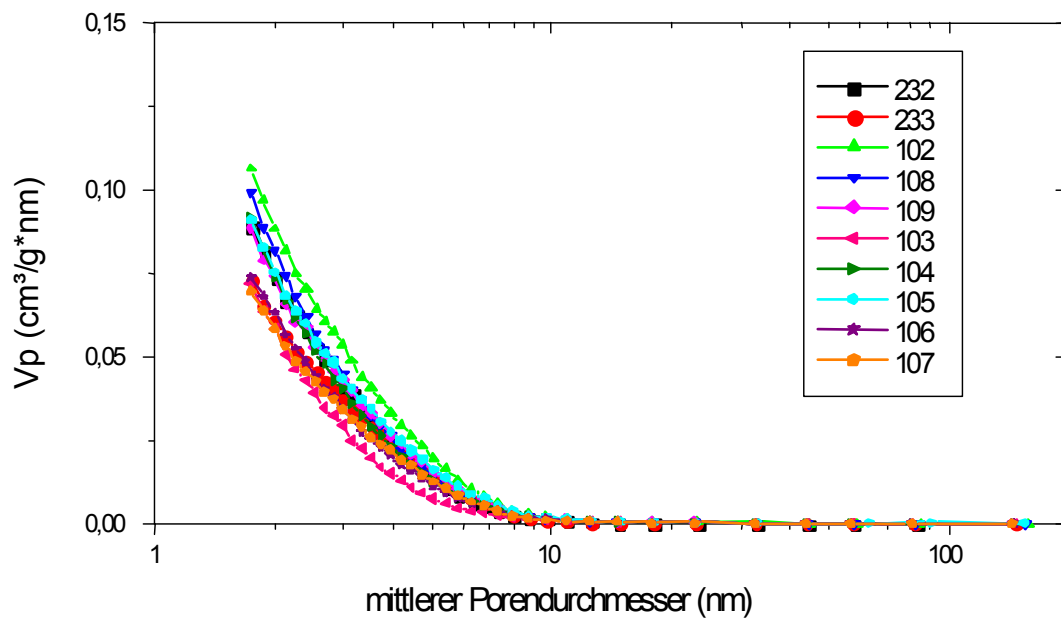


**Abb.6.4.11:** Porengrößenverteilungen in den  $AP_{p-Cl}$  im Vergleich zum  $AP_{lat}(132)$

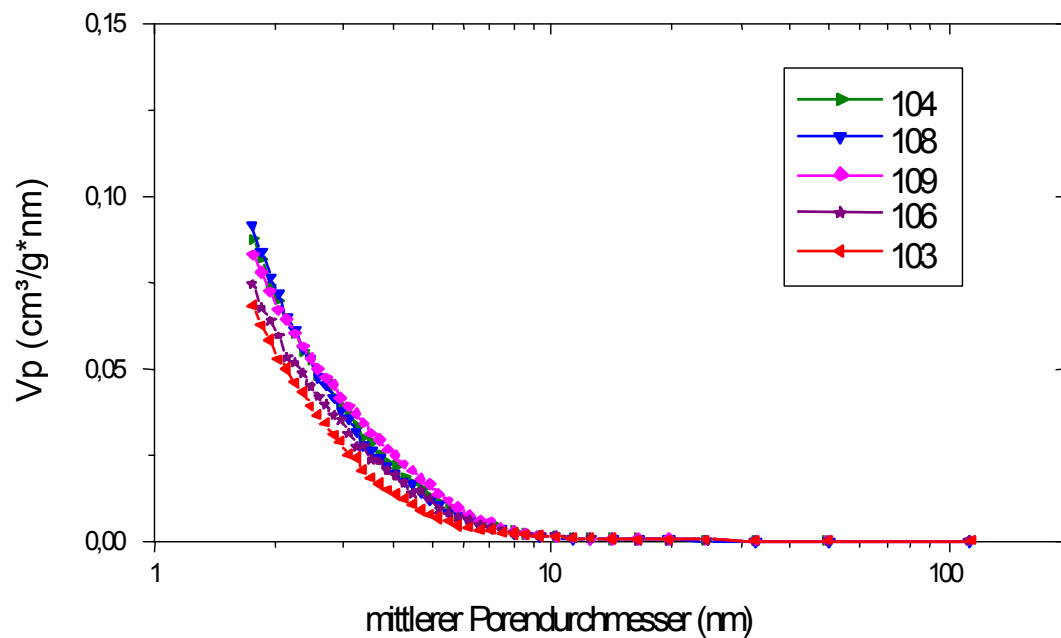


**Abb.6.4.12:** Porenweiten in den  $AP_{p-Cl}$  im Vergleich zum  $AP_{lat}(132)$

- A-CP und N-CP



**Abb.6.4.13:** Porengrößenverteilungen in den A-CP(232 und 233) und N-CP(102-109) kurz nach der Herstellung



**Abb.6.4.14:** Porengrößenverteilungen in den A-CP(232 und 233) und N-CP(102-109) nach fünfjähriger Lagerung

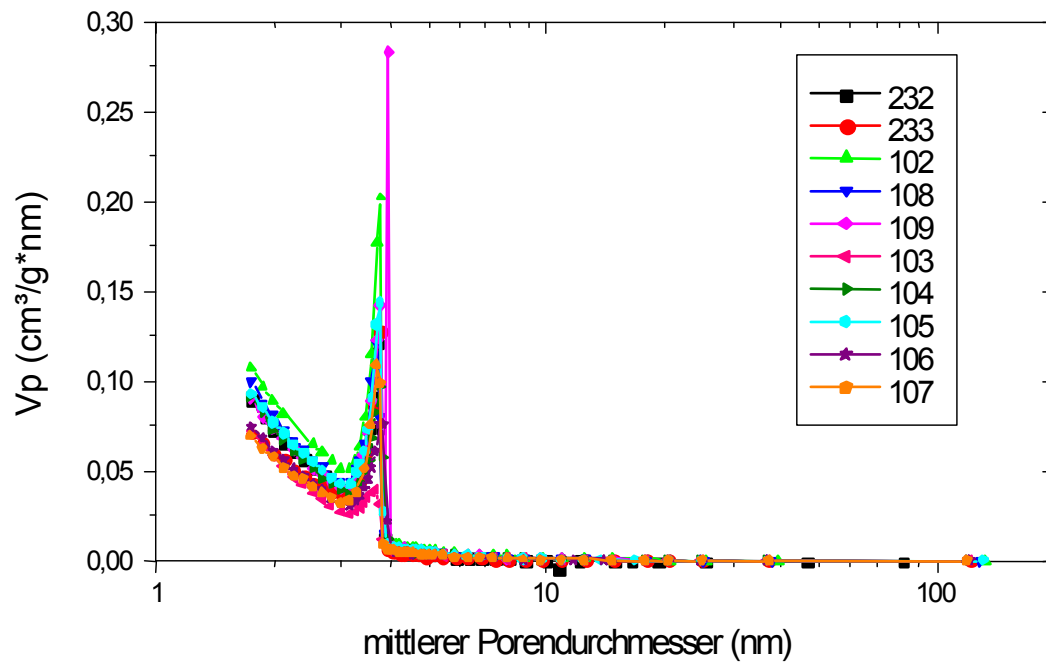


Abb.6.4.15: Porenweiten in den A-CP und N-CP nach der Herstellung

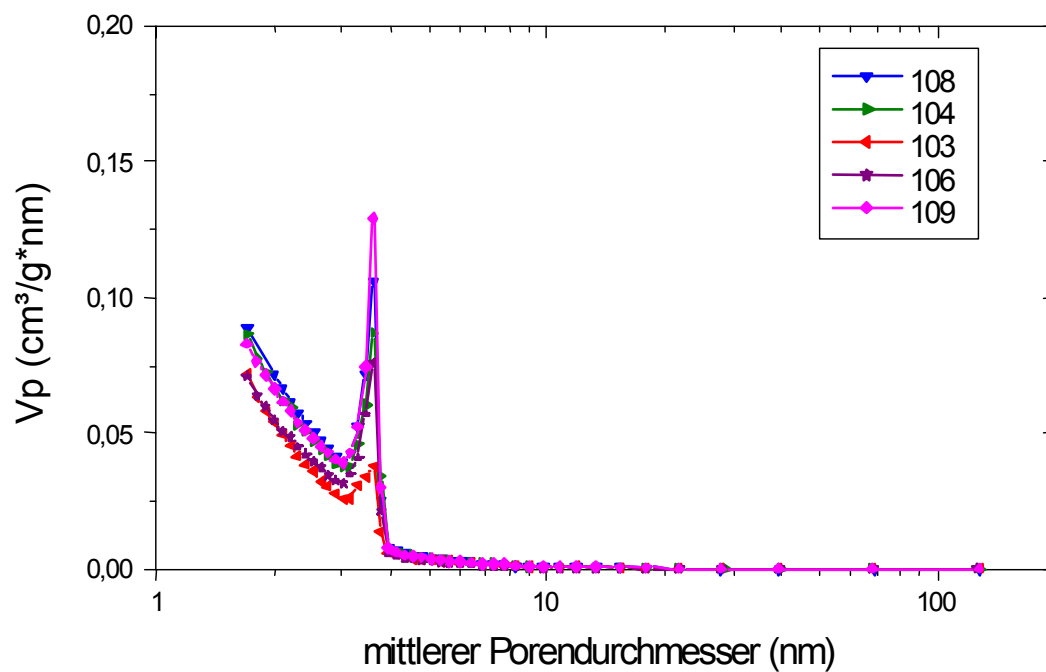


Abb. 6.4.16: Porenweiten in den N-CP nach fünfjähriger Lagerung

## 6.5 Anhang 5

### 6.5.1 Tabellen zur Adsorption von Jod und Phenol aus wässriger Lösung

#### 6.5.1.1 Jod

**Tab.6.5.1:** Monomierzusammensetzung, spezifische Oberfläche  $S$ ,  $w_N$ , IZ und Bedeckungsgrad  $\sigma$  der  $AP_{lat}$

Proben- Nr.	Monomierzusammensetzung (mol%)		S (m <sup>2</sup> /g)	IZ (mg I/gP)	$\sigma$
	$x_{DVB}$	$x_{EVB}$			
$AP_{lat}$					
78	61,1	38,9	200	112	0,29
83	61,1	38,9	530	165	0,16
85	80,7	19,3	660	190	0,15
97	80,7	19,3	700	201	0,15
101	80,7	19,3	600	178	0,15
102	80,7	19,3	570	173	0,16
103	80,7	19,3	600	180	0,16
106	80,7	19,3	590	174	0,15
116	80,7	19,3	330	122	0,19
122	80,7	19,3	390	135	0,18
123	61,1	38,9	470	152	0,17
124	61,1	38,9	410	139	0,18
126	61,1	38,9	120	78	0,34
129	61,1	38,9	320	121	0,2
130	80,7	19,3	550	169	0,16
131	80,7	19,3	460	150	0,17
132	80,7	19,3	700	222	0,17
133	80,7	19,3	650	205	0,16
135	80,7	19,3	740	213	0,15
136	80,7	19,3	690	196	0,15
137	80,7	19,3	620	183	0,15
173	61,1	38,9	460	149	0,17
174	61,1	38,9	360	123	0,18
181	80,7	19,3	760	213	0,15
150	80,7	19,3	730	200	0,14
151	80,7	19,3	730	198	0,14
152	80,7	19,3	715	206	0,15

**Tab.6.5.2 :** Monomierzusammensetzung, spezifische Oberfläche S,  $w_N$ ,  $w_{Cl}$  und  $w_0$  (Sauerstoffanteil im CP) IZ und Bedeckungsgrad  $\sigma$  der AP<sub>Tetra</sub>, AP<sub>p-Cl</sub> und AP<sub>NPMI</sub>

Proben- Nr.	Monomierzusammensetzung (mol%)			S (m <sup>2</sup> /g)	$w_N$ $w_0$ im AP (%)		$w_{Cl}$ im AP (%)	IZ (mg I/gP)	$\sigma$
	$x_{DVB}$	$x_{EVB}$	$x_{p-Cl}$						
<b>AP<sub>Tetra</sub></b>									
139	80,7	19,3	/	420	0,1	/	3,4	192	0,24
140	80,7	19,3	/	391	0,1	/	2,9	184	0,25
162	80,7	19,3	/	780	0,4	/	12,1	232	0,16
180	80,7	19,3	/	750	0,4	/	12,7	234	0,16
188	80,7	19,3	/	750	0,2	/	8,3	225	0,16
<b>AP<sub>p-Cl</sub></b>									
145	59,0	14,1	26,9	585	0,5	/	7,0	181	0,16
183	59,0	14,1	26,9	590	0,6	/	7,1	178	0,16
141	59,0	14,1	26,9	475	0,1	/	7,4	151	0,17
142	59,0	14,1	26,9	510	0,2	/	7,4	157	0,16
143	69,7	16,7	13,6	570	0,2	/	4,2	192	0,18
144	48,5	11,6	39,9	400	0,2	/	10,3	112	0,15
185	59,0	14,1	26,9	550	0,3	/	7,5	164	0,16
<b>AP<sub>NPMI</sub></b>	$x_{NPMI}$								
146	70,8	16,9	12,3	520	1,7	3,4	/	231	0,23
148	65,6	15,7	18,7	410	2,1	4,3	/	177	0,22
208	78,2	18,7	3,1	670	0,6	0,9	/	294	0,23
209	72,8	17,4	9,8	630	1,2	2,3	/	286	0,24

**Tab.6.5.3 :** Spezifische Oberfläche S, IZ und Bedeckungsgrad  $\sigma$  der Kohlen

Kohle	S (m <sup>2</sup> /g)	IZ (mg I/gP)	$\sigma$
DAF 066	1170	1176	0,52
KE	1290	1186	0,48
Aktivkohle	470	525	0,58
F 400	1040	1083	0,54



### 6.5.1.2 Phenol

**Tab.6.5.4 :** Monomierzusammensetzung, spezifische Oberfläche S, Mikro-, Meso- und Makroporenvolumen  $V_p$ (mikro, meso, makro), Partikelgröße, Porenweiten  $w_p$  und Chlorgehalt  $w_{Cl}$  der  $AP_{Tetra}$ ,  $AP_{lat}$  und N-CP

Proben-Nr.	Monomierzusammensetzung (mol%)		S (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (Mikro) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Meso) (cm <sup>3</sup> /g)	$V_p$ (Makro) (cm <sup>3</sup> /g)	$w_p$ (nm)	Mittlere Partikelgröße (μm)	$w_{Cl}$ (%)
	$x_{DVB}$	$x_{EVB}$							
<b><math>AP_{Tetra}</math></b>									
232	80,7	19,3	690	0,301	0,142	0,001	3,66	169,4	10,7
233	61,1	38,9	560	0,226	0,132	0,002	3,75	n.b.	10,0
<b>N-CP</b>									
102	80,7	19,3	930	0,396	0,178	0,004	3,76	129,4	5,9
103	61,1	38,9	700	0,286	0,097	0,004	3,65	n.b.	3,2
104	80,7	19,3	810	0,347	0,138	0,002	3,75	179,9	6,4
105	61,1	38,9	770	0,318	0,162	0,002	3,75	n.b.	3,0
106	80,7	19,3	680	0,260	0,122	0,002	3,74	159,4	8,7
107	61,1	38,9	610	0,251	0,122	0,002	3,67	n.b.	8,4
108	80,7	19,3	890	0,363	0,151	0,004	3,67	n.b.	6,0
109	61,1	38,9	720	0,312	0,151	0,004	3,95	n.b.	3,3
Y77	<8	Styren	1110	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<1
<b><math>AP_{lat}</math></b>									
135 (siehe 181)	80,7	19,3	740	0,354	0,237	0,020	3,60	450	-

**Tab.6.5.5:** Monomierzusammensetzung, spezifische Oberfläche S und  $w_{Cl}$  der  $AP_{p-Cl}$

Proben-Nr.	Monomierzusammensetzung (mol%)			S (m <sup>2</sup> /g)	$w_{Cl}$ (%)
	$x_{DVB}$	$x_{EVB}$	$x_{p-Cl}$		
<b><math>AP_{p-Cl}</math></b>					
207	75,2	18,2	6,6	665	2,0
143	69,7	16,7	13,6	570	4,2
204	64,3	15,6	20,1	530	5,7
185	59,0	14,1	26,9	550	7,5
145	59,0	14,1	26,9	585	7,0
144	48,5	11,6	39,9	400	10,3

**Tab.6.5.6:** Monomerzusammensetzung, spezifische Oberfläche S,  $c_{AIBN}$ ,  $w_N$  und  $w_0$  der  $AP_{NPMI}$

Proben-Nr.	Monomer-zusammensetzung (mol%)			$c_{AIBN}$ (mol/l)	S ( $m^2/g$ )	$w_N$ (%)	$w_0$ (%)
	$x_{DVB}$	$x_{EVB}$	$x_{NPMI}$				
<b><math>AP_{NPMI}</math></b>							
208	78,2	18,7	3,1	0,073	670	0,6	0,9
149	75,7	18,1	6,2	0,073	670	1,0	1,8
209	72,8	17,4	9,8	0,073	630	1,2	2,3
148	65,6	15,7	18,7	0,073	410	2,1	4,3
213	65,6	15,7	18,7	0,180	375	2,4	5,0
211	70,8	16,9	12,3	0,036	500	1,6	3,2
146	70,8	16,9	12,3	0,073	520	1,7	3,4
210	70,8	16,9	12,3	0,109	580	1,5	3,0
212	70,8	16,9	12,3	0,146	590	1,8	3,7
147	70,8	16,9	12,3	0,182	600	1,8	3,7

**Tab. 6.5.7:** Freundlich-Konstanten  $K_F$  und  $1/n$ , Langmuir-Konstante  $K_L$ , monomolekulare Bedeckung  $q_m$ , Bedeckungsgrad  $\sigma$  und Gleichgewichtskonstante  $K_A$  der Adsorptionsisothermen von Phenol an den  $AP_{lat}$ ,  $AP_{Tetra}$ , N-CP,  $AP_{p-Cl}$  und  $AP_{NPMI}$ , Y77 und BKK4 bei 20°C und 24°C

	Freundlich			N	Langmuir			Bedeckung der Oberfläche		$K_A$	T (°C)
	$K_F$ (mmol/g)	$1/n$	R		$q_m$ (mmol/g)	$K_L$ (l/mol)	R	$q_{max}$ (mmol/g)	$\sigma$		
<b><math>AP_{lat}</math></b>											
135	0,109	0,723	0,9995	5	1,96	42	0,9998	3,79	0,52	1,071	24
<b><math>AP_{Tetra}</math></b>											
232	0,127	0,596	0,9956	7	1,56	86	0,9963	3,79	0,41	0,699	24
233	0,054	0,855	0,9952	7	2,59	18	0,9965	3,08	0,84	5,286	24
232	0,102	0,771	0,9906	10	2,16	42	0,9911	3,79	0,57	1,325	20
<b>N-CP</b>											
102	0,450	0,446	0,9914	8	1,76	244	0,9919	5,11	0,34	0,525	24
104	0,472	0,440	0,9934	8	1,82	247	0,9965	4,45	0,41	0,692	24
106	0,304	0,477	0,9941	8	1,54	151	0,9990	3,74	0,41	0,700	24
108	0,492	0,446	0,9892	8	1,96	235	0,9984	4,89	0,40	0,669	24
103	0,250	0,571	0,9975	5	1,97	93	0,9928	3,85	0,51	1,048	24
105	0,346	0,494	0,9894	8	1,77	160	0,9928	4,23	0,42	0,720	24
107	0,283	0,467	0,9920	8	1,42	148	0,9960	3,35	0,42	0,736	24
109	0,343	0,501	0,9965	9	1,68	181	0,9838	3,96	0,42	0,737	24
102	0,516	0,444	0,9967	9	2,56	143	0,9914	5,11	0,50	1,004	20
<b>Y77</b>											
Y77	0,505	0,503	0,9958	8	2,29	221	0,9974	6,10	0,38	0,601	24
Y77	0,478	0,552	0,9931	12	3,77	94	0,9955	6,10	0,62	1,618	20
<b>BKK4</b>											
BKK4	1,15	0,331	0,9443	8	2,67	1193	0,9997	/	/	/	20
<b><math>AP_{p-Cl}</math></b>											
207	0,077	0,868	0,9726	4	2,91	24	0,9628	3,66	/	/	24
143	/	/	/	/	/	/	/	3,13	/	/	24
204	0,049	0,960	0,9819	4	5,27	9	0,9756	2,91	/	/	24
185	/	/	/	/	/	/	/	3,02	/	/	24
145	/	/	/	/	/	/	/	3,22	/	/	24
144	/	/	/	/	/	/	/	2,20	/	/	24
207	0,181	0,544	0,9841	13	0,94	245	0,9575	3,66	/	0,346	20
143	0,050	0,968	0,9683	11	2,49	25	0,9931	3,13	/	3,891	20
204	0,070	0,839	0,9884	9	1,94	36	0,9843	2,91	/	2,000	20
145	0,047	0,893	0,9906	15	4,75	9	0,9916	3,22	/	/	20
144	0,0805	0,694	0,9863	13	0,85	96	0,9904	2,20	/	0,630	20
<b><math>AP_{NPMI}</math></b>											
208	0,137	0,592	0,9915	5	1,36	67	0,9985	3,68	0,37	0,586	24

149	0,102	0,737	0,9914	4	2,24	34	0,9972	3,68	0,61	1,556	24
209	0,119	0,699	0,9930	4	2,02	43	0,9980	3,46	0,58	1,403	24
148	0,085	0,826	0,9998	4	3,26	21	0,9993	2,25	1,45	/	24
213	0,081	0,852	0,9988	4	3,46	20	0,9980	2,06	1,68	/	24
208	0,038	0,981	0,9909	10	2,35	17	0,9928	3,68	0,64	1,767	20
149	0,056	0,799	0,9784	12	1,14	50	0,9876	3,68	0,31	0,449	20
209	0,069	0,822	0,9817	8	1,79	40	0,9983	3,46	0,52	1,072	20
146	0,093	0,672	0,9948	19	1,19	67	0,9987	2,86	0,42	0,713	20
148	0,073	0,808	0,9875	10	0,95	83	0,9795	2,25	0,42	0,731	20
212	0,164	0,645	0,9986	4	1,83	68	0,9966	3,24	0,56	1,298	24
210	0,146	0,664	0,9978	4	1,96	54	1,0000	3,19	0,61	1,594	24
146	0,126	0,667	0,9904	4	1,85	47	0,9982	2,86	0,65	1,832	24
211	0,133	0,641	0,9974	5	1,60	59	0,9995	2,75	0,58	1,391	24

**Tab.6.5.8:** Spezifische Oberfläche S und Freundlich-Konstanten  $K_F$  und  $1/n$  der Adsorption von Phenol an verschiedenen Adsorbentien aus der Literatur

Adsorbens $S (m^2/g)$	Adsorptiv	$K_F$ (mmol/g)	$1/n$	Literatur
<b>Adsorberpolymer</b>				
Supelcogel TPR-100 $S=340 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	0,047 0,04377 0,0386	0,905 0,878 0,889	Wagner (2001)
Lewatit VP-OC 1163 $S=1400 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	0,739	0,570	Wagner (2001)
Amberlite XAD-4 $S=750 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	0,312	0,593	Wagner (2001)
Serdolite PAD I $S=250 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	0,106	0,625	Wagner (2001)
Serdolite PAD II $S=450 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	0,128	0,664	Wagner (2001)
Serdolite PAD III $S=1000 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) säule	0,706	0,515	Wagner (2001)
<b>Kohle</b>				
MT21 $S=321 m^2/g$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,3319	0,195	Teng (1998)
MT34 $S=449 m^2/g$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,4648	0,209	Teng (1998)
MT40 $S=528 m^2/g$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,5329	0,18	Teng (1998)
MT51 $S=634 m^2/g$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,4882	0,219	Teng (1998)
MTO12 $S=191 m^2/g$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,2851	0,219	Teng (1998)
MTO20 $S=411 m^2/g$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,417	0,172	Teng (1998)
MTO34 $S=629 m^2/g$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,4542	0,28	Teng (1998)
MTO48 $S=780 m^2/g$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,6117	0,228	Teng (1998)
MTO57 $S=950 m^2/g$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,7148	0,214	Teng (1998)
Fi 400 $S=880 m^2/g$	Phenol (wässrig) C/Cs Cs=0,925mol/l	6,28	0,22	Radeke (1993)
BHT $S=805 m^2/g$	Phenol (wässrig) C/Cs Cs=0,925mol/l	5,64	0,26	Radeke (1993)
C40/1 $S=1200 m^2/g$ 20°C	Phenol (wässrig)	0,989	0,22	Radeke (1993)

**Tab.6.5.9:** Spezifische Oberfläche  $S$  und Freundlich-Konstanten  $K_F$  und  $1/n$  der Adsorption von Dichlormethan und Aspartame an verschiedenen Adsorbentien aus der Literatur

Adsorbens $S$ ( $m^2/g$ )	Adsorptiv	$K_F$ ( $mmol/g$ )	$1/n$	Literatur
Amberlit XAD-4 $S=745 m^2/g$	Dichlormethan (wässrig)	0,33	0,66	Rexwinkel (1999)
Dowex $S=1125 m^2/g$	Dichlormethan (wässrig)	0,29	0,63	Rexwinkel (1999)
Amberlit XAD-2 $S=312 m^2/g$ 15°C 25°C 35°C	Aspartame (wässrig)	0,315 0,202 0,0924	0,61 0,51 0,23	Bautista (2002)
Amberlit XAD-2-Br $S=168 m^2/g$ Br=30,5% 15°C 25°C 35°C	Aspartame (wässrig)	0,113 0,068 0,055	0,33 0,32 0,30	Bautista (2002)
XAD-2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br $S=168 m^2/g$ Br=26,2% 15°C 25°C 35°C	Aspartame (wässrig)	0,42 0,34 0,092	0,45 0,44 0,26	Bautista (2002)
XAD-2-CH <sub>2</sub> -Cl $S=143 m^2/g$ Cl=6,7% 15°C 25°C 35°C	Aspartame (wässrig)	0,73 0,58 0,40	0,39 0,4 0,21	Bautista (2002)

**Tab.6.5.10:** Spezifische Oberfläche  $S$ , Langmuir-Konstante  $K_L$  und monomolekulare Bedeckung  $q_m$  verschiedener Adsorbentien bei Adsorption von Phenol aus wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen nach Langmuir (Daten aus der Literatur)

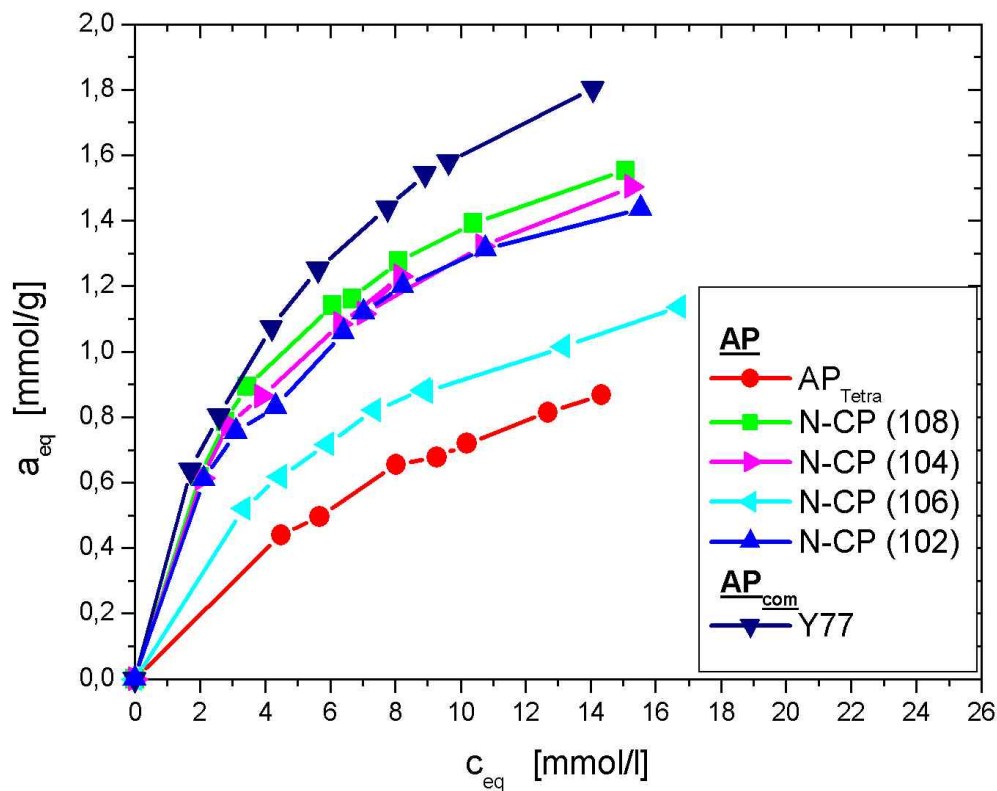
Adsorbens $S$ ( $m^2/g$ )	Adsorptiv	$q_m$ ( $mmol/g$ )	$K_L$ ( $l/mol$ )	Literatur
<b>Adsorberpolymer</b>				
Supelcogel TPR-100 $S=340 m^2/g$ 23°C 25°C 33°C	Phenol (wässrig) Säule	0,396 0,352 0,324	139,4 148,9 140,5	Wagner (2001)
Lewatit VP-OC 1163 $S=1400 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	2,256	575,3	Wagner (2001)
Amberlite XAD-4 $S=750 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	0,772	795,3	Wagner (2001)
Serdolite PAD I $S=250 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	0,284	691,7	Wagner (2001)
Serdolite PAD II $S=450 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	0,391	556,2	Wagner (2001)
Serdolite PAD III $S=1000 m^2/g$ 23°C	Phenol (wässrig) Säule	1,48	1119,5	Wagner (2001)
<b>Kohle</b>				
Fi 400 $S=880 m^2/g$	Phenol (wässrig) C/Cs Cs=0,925mol/l	2,84	14500	Radeke (1990)
BHT $S=805 m^2/g$	Phenol (wässrig) C/Cs Cs=0,925mol/l	1,87	19040	Radeke (1990)

Dowex $S=1125 \text{ m}^2/\text{g}$ 22°C 65°C	Phenol (wässrig)	2,234 1,809	542,4 333,7	Schueller (2001)
Aktivkohle 22°C 58°C	Phenol (wässrig)	2,702 2,926	6843,2 783,96	Schueller (2001)
MT21 $S=321 \text{ m}^2/\text{g}$ 30°C	Phenol (wässrig)	1,096	30644	Teng (1998)
MT34 $S=449 \text{ m}^2/\text{g}$ 30°C	Phenol (wässrig)	1,309	9776	Teng (1998)
MT40 $S=528 \text{ m}^2/\text{g}$ 30°C	Phenol (wässrig)	1,394	10152	Teng (1998)
MT51 $S=634 \text{ m}^2/\text{g}$ 30°C	Phenol (wässrig)	1,468	10810	Teng (1998)
MTO12 $S=191 \text{ m}^2/\text{g}$ 30°C	Phenol (wässrig)	0,989	41266	Teng (1998)
MTO20 $S=411 \text{ m}^2/\text{g}$ 30°C	Phenol (wässrig)	1,330	4239,4	Teng (1998)
MTO34 $S=629 \text{ m}^2/\text{g}$ 30°C	Phenol (wässrig)	1,809	8055,8	Teng (1998)
MTO48 $S=780 \text{ m}^2/\text{g}$ 30°C	Phenol (wässrig)	2,011	6401,5	Teng (1998)
MTO57 $S=950 \text{ m}^2/\text{g}$ 30°C	Phenol (wässrig)	2,266	5668,2	Teng (1998)

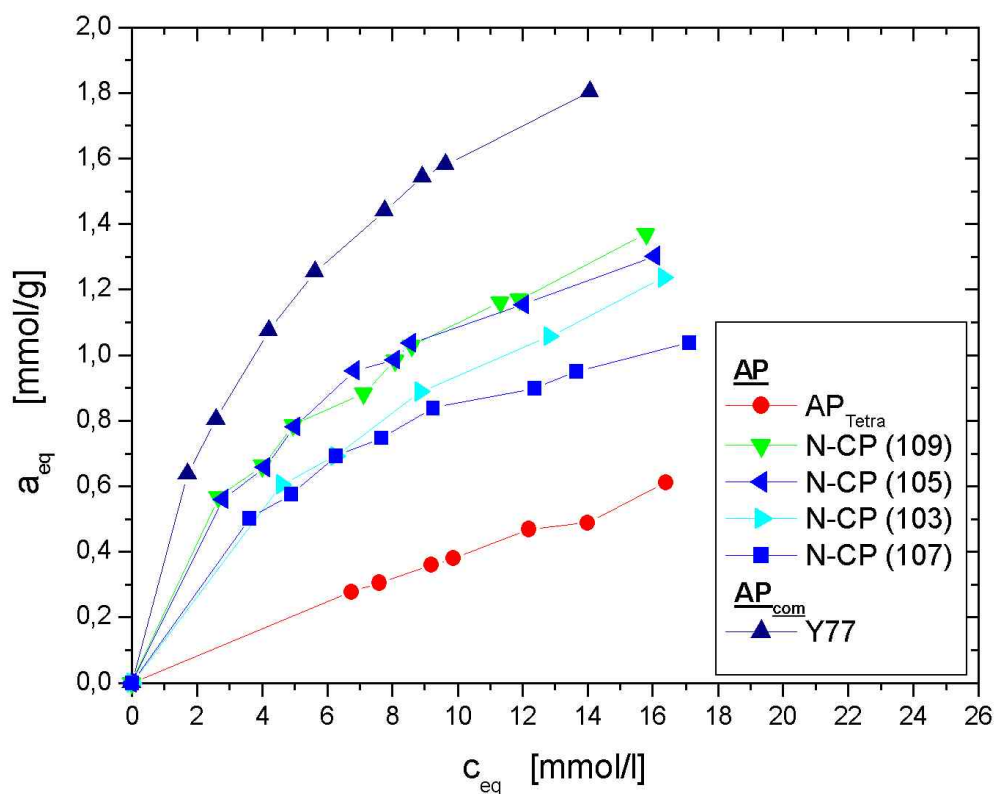
**Tab. 6.5.11:** Spezifische Oberfläche, Langmuir-Konstante  $K_L$  und monomolekulare Bedeckung  $q_m$  verschiedener Adsorbentien bei Adsorption von Aspartame bei verschiedenen Temperaturen nach Langmuir (Daten aus der Literatur)

Adsorbens $S (\text{m}^2/\text{g})$	Adsorptiv	$q_m$ (mmol/g)	$K_L$ (l/mol)	Literatur
<b>Adsorberpolymer</b>				
Amberlit XAD-2 $S=312 \text{ m}^2/\text{g}$ 15°C 25°C 35°C	Aspartam (wässrig) M=292g/mol	0,69 0,37 0,113	262,8 391,3 1492,1	Bautista (2002)
Amberlit XAD-2-Br $S=168 \text{ m}^2/\text{g}$ Br=30,5% 15°C 25°C 35°C	Aspartam (wässrig)	0,16 0,096 0,072	843,9 876 963,6	Bautista (2002)
Amberlit XAD-2-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br $S=168 \text{ m}^2/\text{g}$ Br=26,2% 15°C 25°C 35°C	Aspartam (wässrig)	0,64 0,51 0,12	630,7 633,6 1147,6	Bautista (2002)
Amberlit XAD-2-CH <sub>2</sub> -Cl $S=143 \text{ m}^2/\text{g}$ Cl=6,7% 15°C 25°C 35°C	Aspartam (wässrig)	0,92 0,79 0,43	1092,1 890,6 3147,8	Bautista (2002)

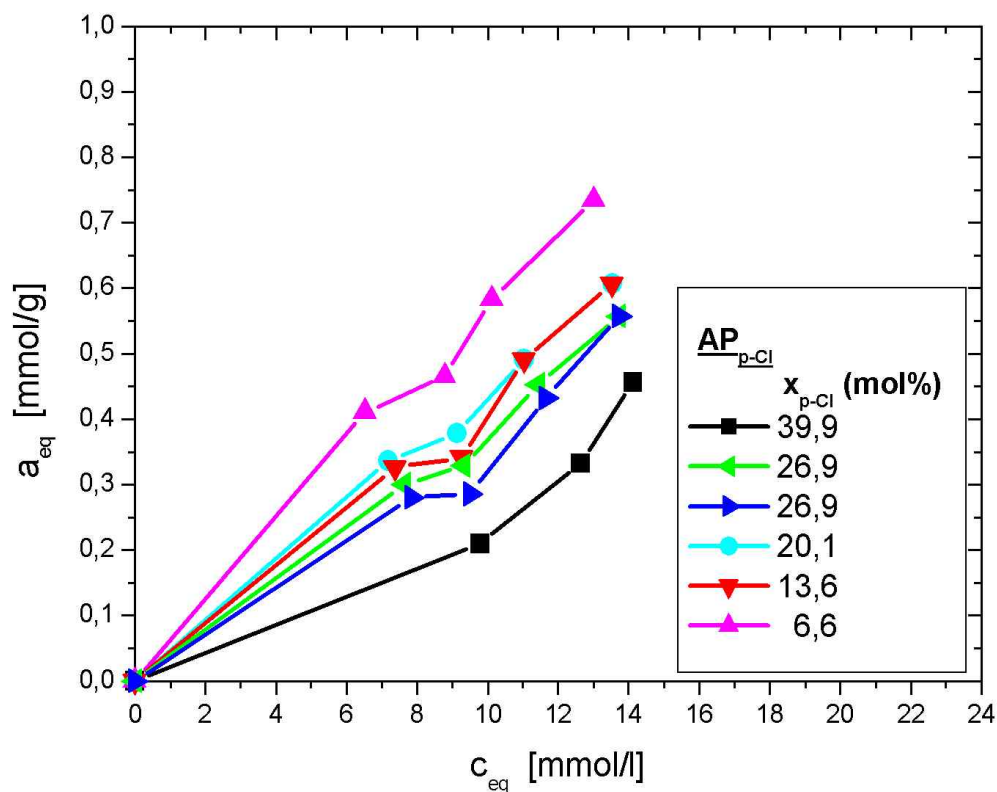
## 6.5.2 Abbildungen zur Phenoladsorption



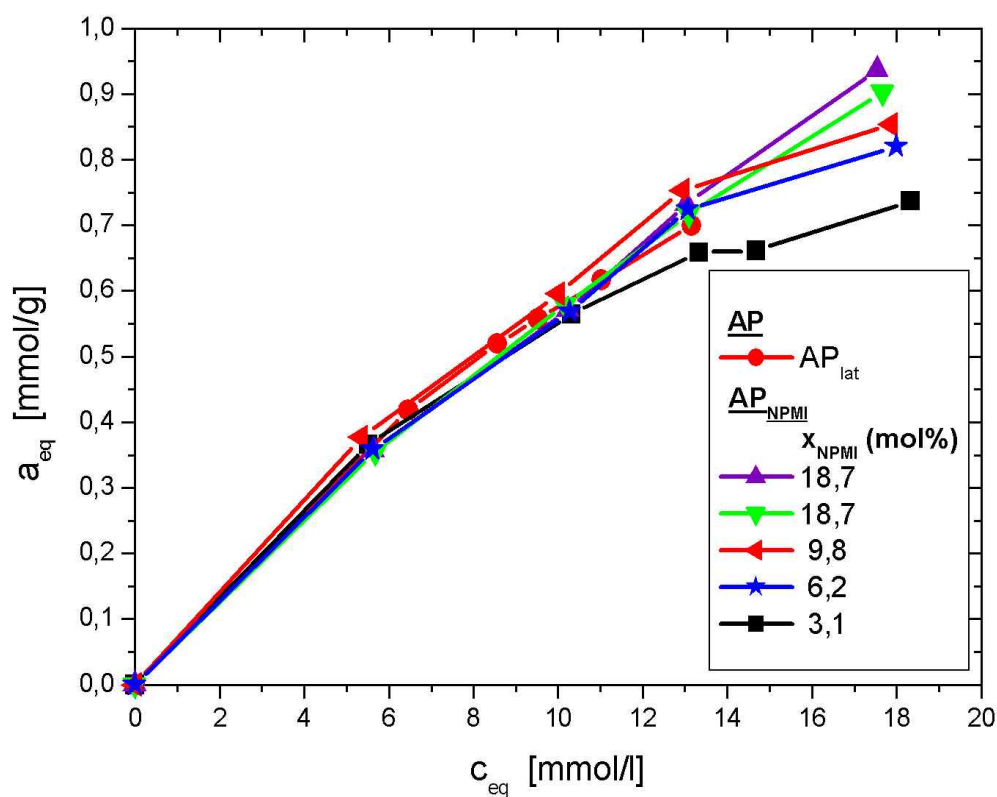
**Abb.6.5.1:** Adsorbierte Menge  $a_{eq}$  in Abhängigkeit von  $c_{eq}$  von Phenol an den AP<sub>Tetra</sub> ( $x_{DVB}=80,7\text{mol}\%$ ) und N-CP im Vergleich zu Y77 ( $T=24^\circ\text{C}$ )



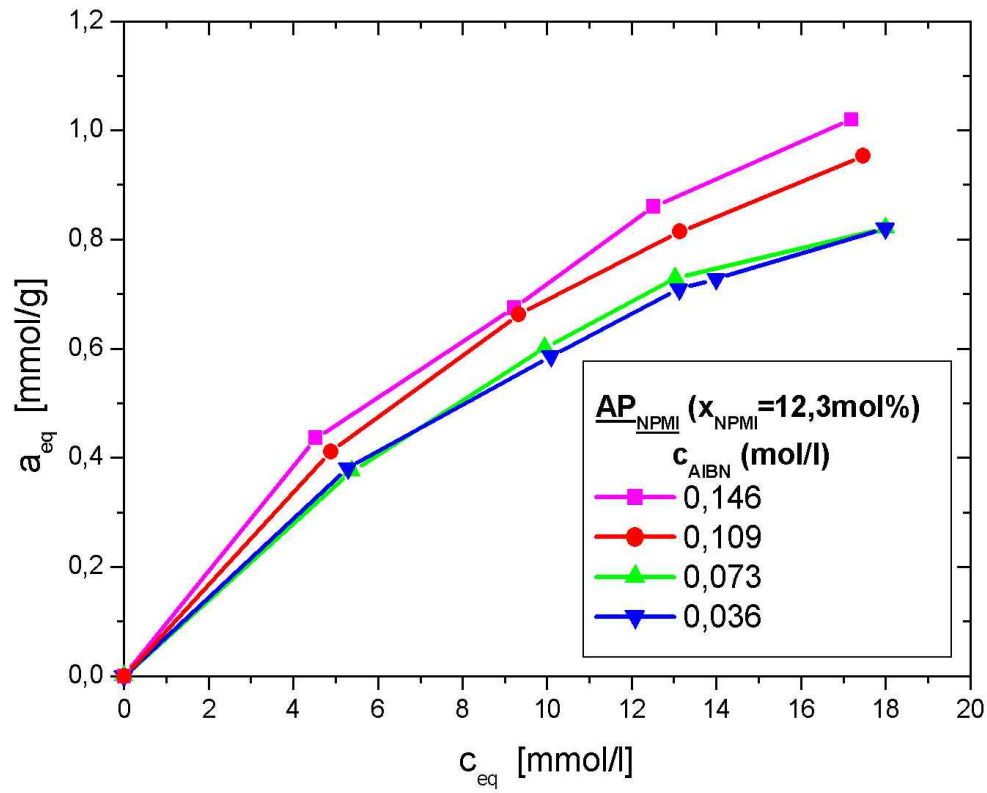
**Abb. 6.5.2:** Adsorbierte Menge  $a_{eq}$  in Abhängigkeit von  $c_{eq}$  von Phenol an den AP<sub>Tetra</sub> ( $x_{DVB}=61,1\text{mol}\%$ ) und N-CP im Vergleich zu Y77 ( $T=24^\circ\text{C}$ )



**Abb. 6.5.3:** Adsorbierte Menge  $a_{eq}$  in Abhängigkeit von  $c_{eq}$  von Phenol an den  $AP_{p-Cl}$  ( $x_{DVB}=48,5-75,2\text{mol}\%$ ) ( $x_{p-Cl}=6,6-39,9\text{mol}\%$ ) ( $T=24^\circ\text{C}$ )



**Abb. 6.5.4:** Adsorbierte Menge  $a_{eq}$  in Abhängigkeit von  $c_{eq}$  von Phenol an den  $AP_{NPMI}$  und  $AP_{lat}$  ( $x_{DVB}=65,6-80,7\text{mol}\%$ ) ( $x_{NPMI}=0-18,7\text{mol}\%$ ) ( $T=24^\circ\text{C}$ )



**Abb. 6.5.4:** Adsorbierte Menge  $a_{eq}$  in Abhängigkeit von  $c_{eq}$  von Phenol an den  $AP_{NPMI}$  ( $c_{AIBN} = 0,036 - 0,182 \text{ mol/l}$ ) ( $x_{NPMI} = 12,3 \text{ mol\%}$ ) ( $T = 24^\circ\text{C}$ )



## 6.6 Anhang 6

### 6.6.1 Tabellen und Abbildungen zur Adsorption von Gasen an AP, SBA-15 und SBA-15-HMDS

#### 6.6.1.1 $\text{He}_a$ der Adsorptionsisothermen von $\text{N}_2$

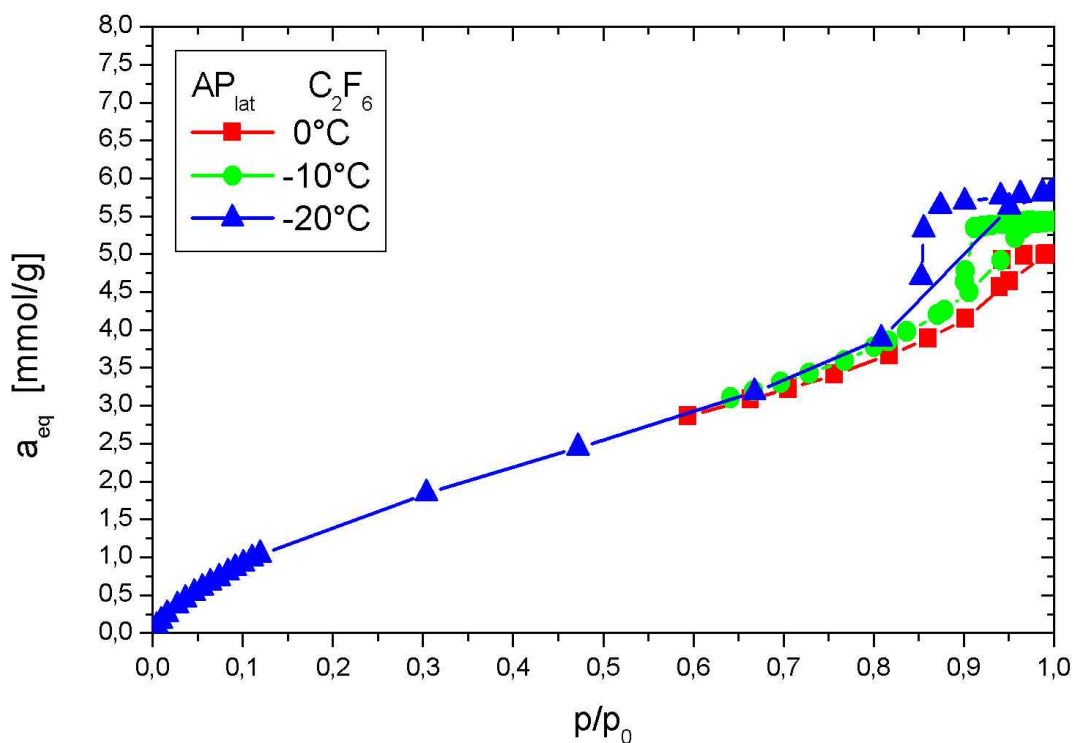
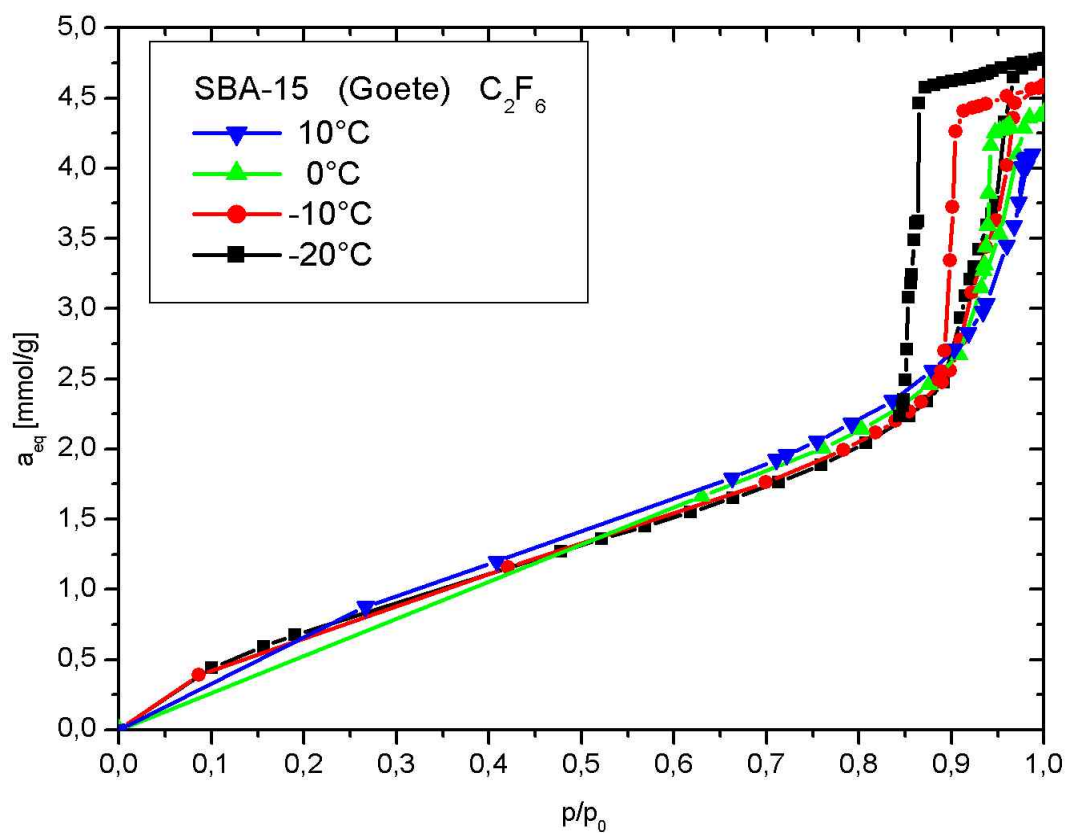
**Tab.6.6.1:** Spezifische Oberfläche S, Henry-Koeffizient  $\text{He}_a$  von  $\text{N}_2$ -Isothermen an AP, Parameter der linearen Regression R und N (Anzahl der Daten)

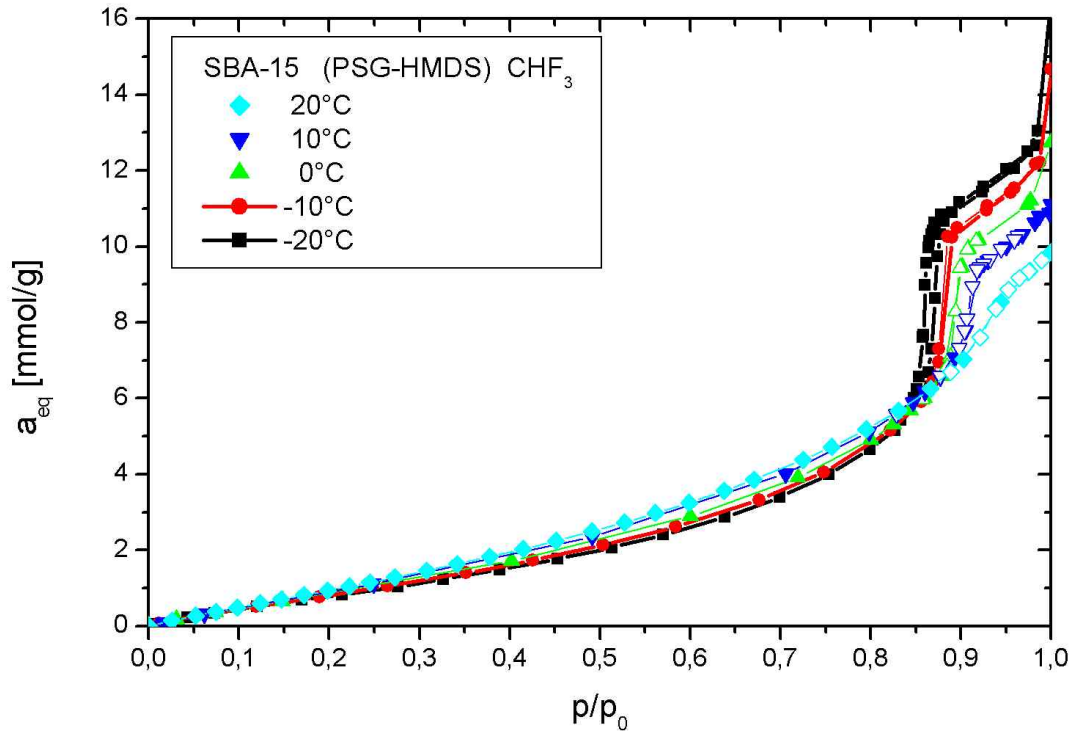
Proben-Nr.	S (m <sup>2</sup> /g)	$\text{He}_a$ (mol/kgkPa)	$\Delta\text{He}_a \pm$ (mol/kgkPa)	R	N
<b>AP<sub>lat</sub></b>					
132	615	42,5	0,8	0,9943	7
132gebr.	615	47,3	0,8	0,9946	7
51	234	7,3	0,9	0,9951	7
181	821	113,5	0,8	0,9952	7
97	709	75,2	0,8	0,9946	7
151	696	111,8	0,8	0,9954	7
152	685	99,9	0,8	0,9957	7
153	610	66,4	0,8	0,9944	7
186	698	96,3	0,8	0,9943	7
<b>AP<sub>Theta</sub></b>					
119	277	5,6	0,9	0,9914	7
121	264	6,2	0,8	0,9907	7
124	236	6,5	0,9	0,9923	7
125	346	8,3	0,9	0,9911	7
<b>AP<sub>P-Cl</sub></b>					
183	500	37,8	0,9	0,996	7
185	452	30,9	0,9	0,9953	7
196	354	14,4	0,9	0,9939	7
204	544	102,5	0,8	0,9939	7
207	631	98,7	0,8	0,9952	7
207gebr.	663	124,0	0,8	0,9955	7
214	416	66,4	0,8	0,9962	7
<b>AP<sub>NPMI</sub></b>					
203	268	11,6	0,8	0,9931	7
208	542	25,8	0,8	0,9936	7
209	491	25,5	0,9	0,9941	7

Proben-Nr.	S (m <sup>2</sup> /g)	He <sub>a</sub> (mol/kgkPa)	ΔHe <sub>a</sub> ± (mol/kgkPa)	R	N
<b>AP<sub>Tetra</sub></b>					
131	497	61,5	0,8	0,9959	7
230	683	81,8	0,8	0,9954	7
230gebr.	702	90,2	0,8	0,9955	7
233heike	560	123,3	0,9	0,9937	14
232heike	690	293,0	0,9	0,9950	15
110	670	11,8	0,9	0,9931	7
175	606	31,2	0,9	0,9942	7
176	780	41,5	0,9	0,9950	7
188	617	47,5	0,9	0,9958	7
222	639	78,4	0,8	0,9954	7
1b	477	32,2	0,9	0,9960	7
2b	631	56,6	0,8	0,9953	7
3b	701	95,2	0,8	0,9956	7
<b>N-CP</b>					
102heike	930	667,8	0,9	0,9957	15
103heike	700	736,4	0,9	0,9964	15
103	587	340,3	0,8	0,9968	7
104	705	213,8	0,8	0,9970	7
104heike	810	647,8	0,9	0,9960	15
105heike	770	509,3	0,9	0,9947	15
105	662	210,8	0,8	0,9960	7
106heike	680	229,8	0,9	0,9951	14
106	536	67,5	0,9	0,9973	7
107heike	610	331,6	0,9	0,9953	14
108heike	890	620,3	0,9	0,9956	15
108gebr.	760	271,5	0,8	0,9972	7
109heike	720	522,3	0,9	0,9945	15
109	644	206,4	0,8	0,9952	7

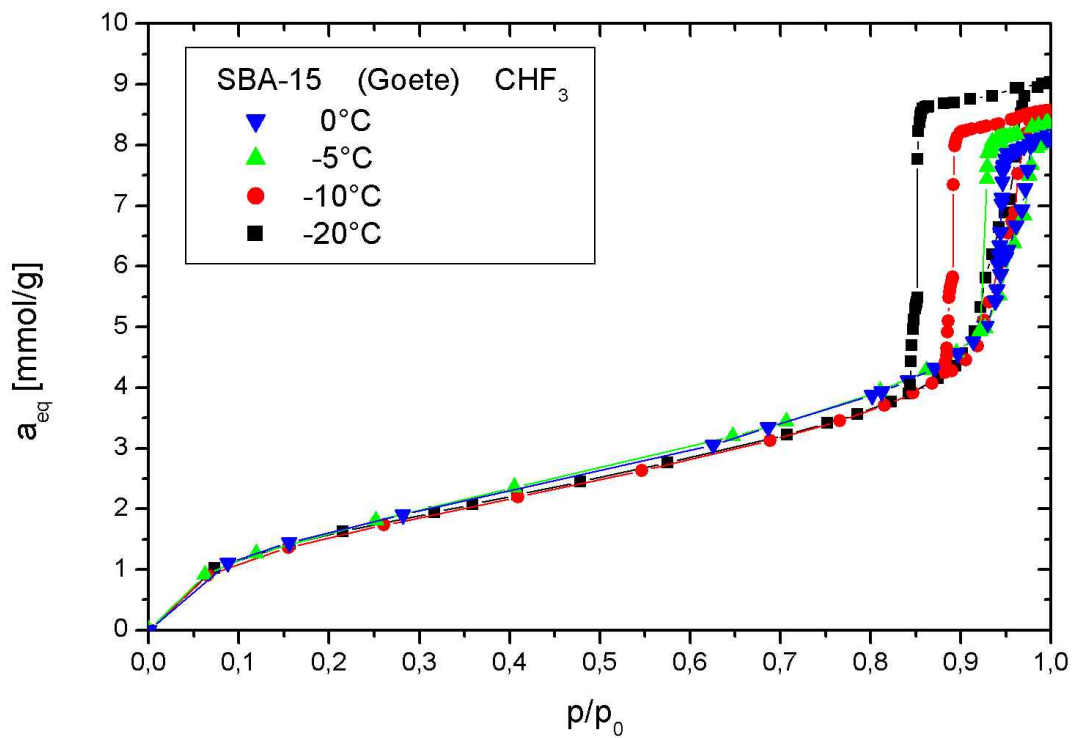
**Tab. 6.6.2:** Spezifische Oberfläche S, Henry-Koeffizient  $He_a$  von  $N_2$ -Isothermen an SBA-15, SBA-15-HMDS und MCM-41-HMDS, Parameter der linearen Regression R und N (Anzahl der Daten) (AS = *Andreas Schreiber (2002)*)

Adsorbentien	S (m <sup>2</sup> /g)	$He_a$ (mol/kgkPa)	$\Delta He_a \pm$ (mol/kgkPa)	R	N
<b>native ungeordnete SBA-15 /Schreiber 2002/</b>					
Goete -AS	391	330,0	0,9	0,9970	11
PLE -AS	480	481,7	0,8	0,9962	7
<b>native geordnete SBA-15 /Schreiber 2002/</b>					
PSGN-AS	909	306	0,8	0,9945	12
PSZ1-AS	?	1197,2	0,8	0,9976	7
PSZ2-AS	?	985,6	0,8	0,9965	8
TSA-AS	708	888,1	0,8	0,9972	7
<b>SBA-15 (eigene Proben)</b>					
PSGw	722	258,9	0,8	0,9955	7
PSZ-SR-1	850	725,9	0,9	0,9982	7
PSZ-SR-3	788	752,6	0,9	0,9983	7
SR-1-4	665	153,3	0,8	0,9954	7
SR-2-1	796	173,7	0,8	0,9954	7
SR-3-1	715	168,1	0,8	0,9954	7
TLX-1-SR	786	194,2	0,7	0,9957	7
TLX-1-1	905	248,8	0,8	0,9948	8
TLX-1-3	852	217,9	0,8	0,9955	7
TLX-1-4	498	280,0	0,8	0,9984	5
TLX-1-6	902	232,8	0,8	0,9958	7
TLX-1-7	866	86,9	0,9	0,9981	5
TLX-1-9	798	204,1	0,8	0,9955	7
TLX-1-11	734	146,0	0,8	0,9951	7
PLX-SR-2	778	228,7	0,7	0,9961	7
PLX-SR-4	658	161,9	0,7	0,9960	7
PLX-SR-5	726,3	205,1	0,8	0,9963	7
PLX-SR-6syn	634	3545,7	0,9	0,9992	7
PLX-F-3	838	298,6	0,8	0,9958	7
TSA-2-2	650	448,8	0,8	0,9976	7
<b>SBA-15-HMDS (eigene Proben)</b>					
SR-1-4-HMDS	495	8,0	0,7	0,9649	7
TSA-2-HMDS	416	53,8	0,7	0,9865	7
TLX-1-6-HMDS	591	21,3	0,7	0,9762	7
<b>MCM-41-HMDS /Schreiber 2002/</b>					
BG14A-HMDS-AS	996	15,7	0,7	0,9562	23
BG16D-HMDS-AS	962	5,7	0,9	0,9785	11
BGX18A-HMDS-AS	503	12,5	0,7	0,9322	7
TSB-HMDS-AS	487	17,4	0,7	0,9778	7
<b>SBA-15-HMDS /Schreiber 2002/</b>					
XLC-HMDS-AS	519	14,4	0,7	0,9755	7
SO-B-HMDS-AS	478	6,8	0,8	0,9663	14
PSG-HMDS-AS	415	3,5	0,8	0,9712	7

6.6.1.2 Adsorptionsisothermen von  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  $\text{SF}_6$ Abb. 6.6.1: Adsorbierte Menge  $a_{\text{eq}}$  von  $\text{C}_2\text{F}_6$  an  $\text{AP}_{\text{lat}}(132)$  ( $x_{\text{DVB}}=80,7\text{mol}\%$ ) ( $T=0^\circ\text{C}$  bis  $-20^\circ\text{C}$ )Abb. 6.6.2: Adsorbierte Menge  $a_{\text{eq}}$  von  $\text{C}_2\text{F}_6$  an SBA-15 (Goete), ( $T=-20^\circ\text{C}$  bis  $10^\circ\text{C}$ )



**Abb. 6.6.3:** Adsorbierte Menge  $a_{\text{eq}}$  von  $\text{CHF}_3$  an vollständig methyliertes SBA-15 (PSG-HMDS) ( $T = -20^\circ\text{C}$  bis  $20^\circ\text{C}$ )



**Abb. 6.6.4:** Adsorbierte Menge  $a_{\text{eq}}$  von  $\text{CHF}_3$  an natives SBA-15 (Goete) ( $T = -20^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$ )

### 6.6.1.3 $K_F^g$ und $He_a$ der Adsorptionsisothermen von $CHF_3$ , $C_2F_6$ und $SF_6$

**Tab. 6.6.3:**  $K_F^g$ ,  $1/n$ , Korrelationskoeffizient  $R$ , Anzahl der Messpunkte  $N$  ( $p/p_0 < 0,3$ ) und  $He_a$  des Anfangsbereichs der Adsorptionsisothermen von  $CHF_3$ ,  $C_2F_6$  und  $SF_6$  ( $p/p_0 < 0,1$ ) an  $AP_{lat}$  (132),  $AP_{Tetra}$  (230) und N-CP (108) ( $x_{DVB}=80,7\text{mol}\%$ ),  $AP_{p-Cl}$  (207) ( $x_{DVB}=75,2\text{mol}\%$ ,  $x_{p-Clsty}=6,6\text{mol}\%$ ) und SBA-15 (PLE, Goete, PSG, PSG-HMDS), (PSG-AS /Schreiber (2002)/) bei  $T=20^\circ\text{C}$  bis  $-20^\circ\text{C}$

Proben	$K_F^g$ ( $10^{-3}\text{mol/g}$ )	$1/n$	$R$	$N$	$He_a$ ( $\text{mol/kg kPa}$ )	$N$	$R$
<b><math>CHF_3</math></b>							
<b><math>T = -20^\circ\text{C}</math></b>							
$AP_{lat}$ (132)	1,31	0,67	0,9981	16	0,0314	15	0,9878
$AP_{p-Cl}$ (207)	1,40	0,63	0,9985	15	0,0386	123	0,9869
$AP_{Tetra}$ (230)	1,52	0,64	0,9992	17	0,037	14	0,9859
N-CP (108)	2,25	0,59	0,9935	16	0,078	14	0,9962
PLE	1,64	0,48	0,9985	7	0,071	2	1
Goete	1,01	0,44	0,9998	5	0,0301	2	1
PSG -AS					0,1033	4	0,9932
PSG-HMDS	0,35	0,79	0,99984	7	0,0061	3	0,9840
<b><math>T = -10^\circ\text{C}</math></b>							
Goete	0,82	0,48	0,9998	4	0,0073	2	/
PSG-HMDS	0,28	0,83	0,9995	6	0,0042	2	1
<b><math>T = -5^\circ\text{C}</math></b>							
Goete	0,68	0,50	0,9997	4	0,0117	2	1
<b><math>T = 0^\circ\text{C}</math></b>							
$AP_{p-Cl}$ (207)	0,92	0,59	0,9996	21	0,0238	12	0,9549
PLE	1,07	0,55	0,9965	9	0,0322	4	0,9921
Goete	0,77	0,46	0,9994	3	0,0146	2	1
PSG -AS					0,0482	4	0,9908
PSG-HMDS	0,21	0,90	0,9992	4	0,0025	2	1
<b><math>T = 10^\circ\text{C}</math></b>							
PLE	0,96	0,53	0,9979	9	0,0195	4	0,9991
PSG-HMDS	0,17	0,89	0,9999	3	0,0020	2	1
<b><math>T = 20^\circ\text{C}</math></b>							
PSG -AS					0,0210	4	0,9908
PSG-HMDS	0,14	0,93	0,9998	12	0,0014	4	0,9726
<b><math>C_2F_6</math></b>							
<b><math>T = -20^\circ\text{C}</math></b>							
$AP_{lat}$ (132)	0,85	0,76	0,9990	15	0,0214	4	0,9869
$AP_{p-Cl}$ (207)	0,92	0,74	0,9977	14	0,0217	13	0,9956
$AP_{Tetra}$ (230)	1,18	0,59	0,9983	12	0,0333	10	0,9947
N-CP (108)	1,43	0,49	0,9977	11	0,053	10	0,986
PLE	1,01	0,51	0,9990	6	0,0672	4	0,9847
Goete	0,43	0,66	0,9983	11	0,0064	4	0,9985
<b><math>T = -10^\circ\text{C}</math></b>							
Goete	0,34	0,69	0,99874	4	0,0041	2	1
<b><math>T = 0^\circ\text{C}</math></b>							
PLE	0,72	0,54	0,9989	8	0,0252	4	0,9889
Goete	0,15	0,99	0,9991	3	/	/	/
<b><math>T = 5^\circ\text{C}</math></b>							
PLE	0,67	0,52	0,9994	10	0,0159	5	0,9974
<b><math>T = 10^\circ\text{C}</math></b>							
$AP_{p-Cl}$ (207)	0,38	0,76	0,9979	34	0,0067	25	0,9858
Goete	0,23	0,73	0,9985	7	0,0014	2	/

SF <sub>6</sub>							
T= -20°C							
AP <sub>lat</sub> (132)	1,30	0,74	0,9994	19	0,0408	16	0,9145
AP <sub>p-Cl</sub> (207)	1,28	0,76	0,9947	16	0,0297	2	1
AP <sub>Tetra</sub> (230)	1,60	0,75	0,9976	12	0,0341	8	0,9847
N-CP (108)	2,01	0,56	0,9968	8	0,0976	6	0,9969

## 6.6.2 Tabellen zur Adsorption verschiedener Gase an Kohlen und Zeolithen (Werte aus Literatur)

**Tab.6.6.4:** He<sub>a</sub> von Gasen an verschiedenen Adsorbentien aus der Literatur entnommen bei p/p<sub>0</sub> und Polarisierbarkeitsvolumen α' der Adsorptive

Adsorbens	Adsorptiv α' [10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] T (K)	He <sub>a</sub> (mol/kg kPa)	Literatur	p/p <sub>0</sub>
<b>Unporöse Kohle</b>				
P33 S=12,5m <sup>2</sup> /g	N <sub>2</sub> [1,74*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 77,8 90,1	umgerechnet 1,1055 0,1801	Do (2003)	
P33 S=12,5m <sup>2</sup> /g	Benzen [10,0*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 273 288 293 298 303 323	umgerechnet 3,352 0,431 0,304 0,211 0,143 0,064	Do (2003)	0,0011 0,0012  0,002 0,003 0,002
P33 S=12,5m <sup>2</sup> /g	CO <sub>2</sub> [2,911*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 273,0 300,6	umgerechnet 1,11E-4 5,8E-5	Do (2003)	
P33 S=13,4m <sup>2</sup> /g	Tetrachlormethan [11,2*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 228 231 248 257 266 273 278 288 296 323	umgerechnet 8,31 6,51 1,40 1,094 0,355 0,33 0,214 0,141 0,086 0,022	Do (2003)	
P33 S=12,5m <sup>2</sup> /g	Propan [6,29*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 273 300,5 314 325,8	umgerechnet 0,00341 0,00122 7,98E-4 5,64E-4	Do (2003)	
P33 S=12,5m <sup>2</sup> /g	Chloroform [9,5*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 223,2 231,2	umgerechnet 4,055 1,861	Do (2003)	

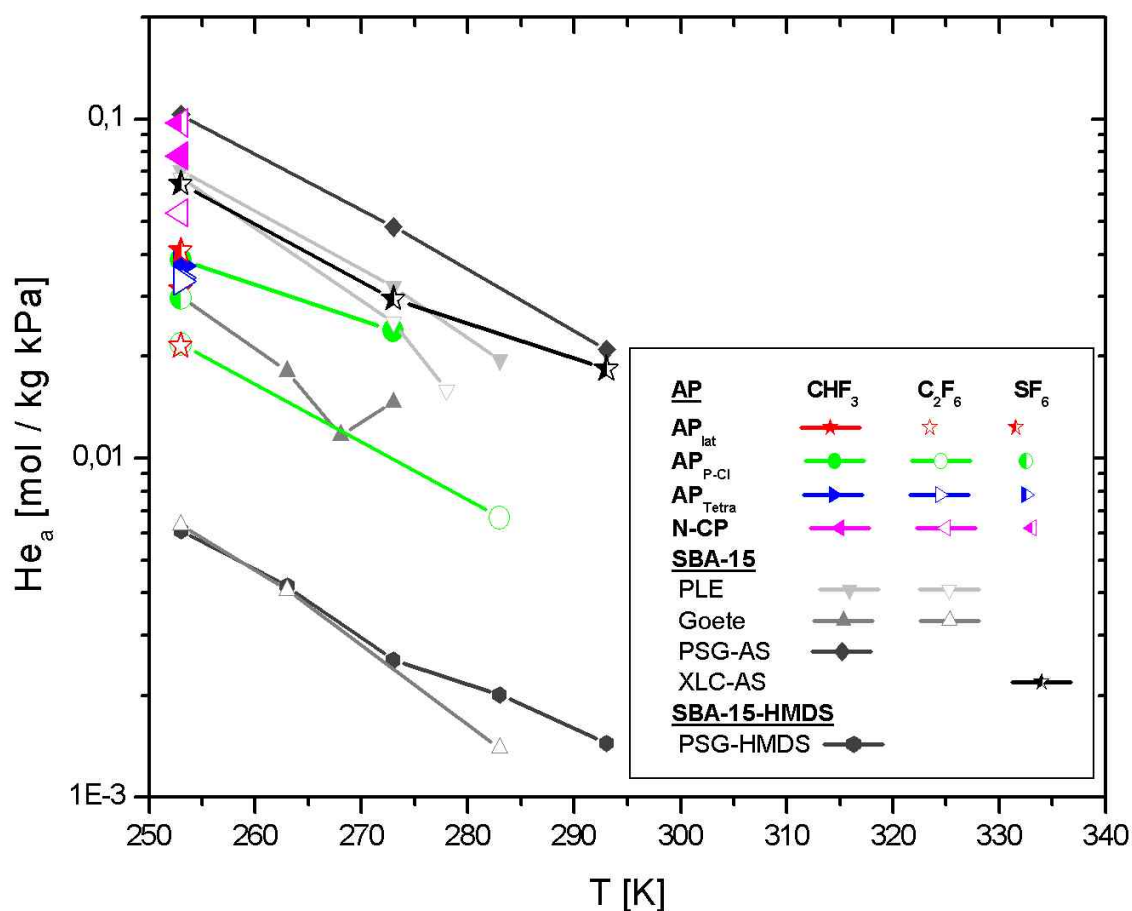
	248,7 268,2 288,3 297,3 323,2	0,526 0,1423 0,054 0,0341 0,00845		
P33 S=12,5m <sup>2</sup> /g	Neon [0,4*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 28 30	umgerechnet  0,1578 0,1428	Do (2003)	
P33 S=12,5m <sup>2</sup> /g	Argon [1,64*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 77,8 90,1	umgerechnet  0,9655 0,0734	Do (2003)	
P33 S=12,5m <sup>2</sup> /g	Krypton [2,48*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 77,8 90,1	umgerechnet  6,17 1,25	Do (2003)	
P33 S=12,5m <sup>2</sup> /g	Butan [8,2*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 273 303 315	umgerechnet  0,0835 0,00972 0,00629	Do (2003)	
Kohle FT S=12,3m <sup>2</sup> /g	Methan [4,47*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 113 123 133 143	umgerechnet  0,1465 0,06297 0,02592 0,00352	Do (2003)	
Kohle FT S=12,3m <sup>2</sup> /g	Ethan [2,59*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 148 158 173 188 203 213	umgerechnet  2,196 0,3976 0,09875 0,03182 0,01317 0,00753	Do (2003)	
Kohle FT S=12,3m <sup>2</sup> /g	Ethen [4,25*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 173 183 193	umgerechnet  0,0672 0,0187 0,0119	Do (2003)	
Sterling MT S=7,65m <sup>2</sup> /g	Toluen [11,8*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 262 273	umgerechnet  15,5 5,98	Do (2003)	
Sterling MT S=7,6m <sup>2</sup> /g	Wasser [1,48*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 302 305 307 313 316 323 333	umgerechnet  0,000777 0,000822 0,00124 0,00103 0,00111 0,000573 0,00019	Do (2003)	
Sterling MT S=7,65m <sup>2</sup> /g	SF <sub>6</sub> [6,54*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 193,0 197,4	umgerechnet  0,0242 0,0075	Do (2003)	
<b>poröse Kohle</b>				



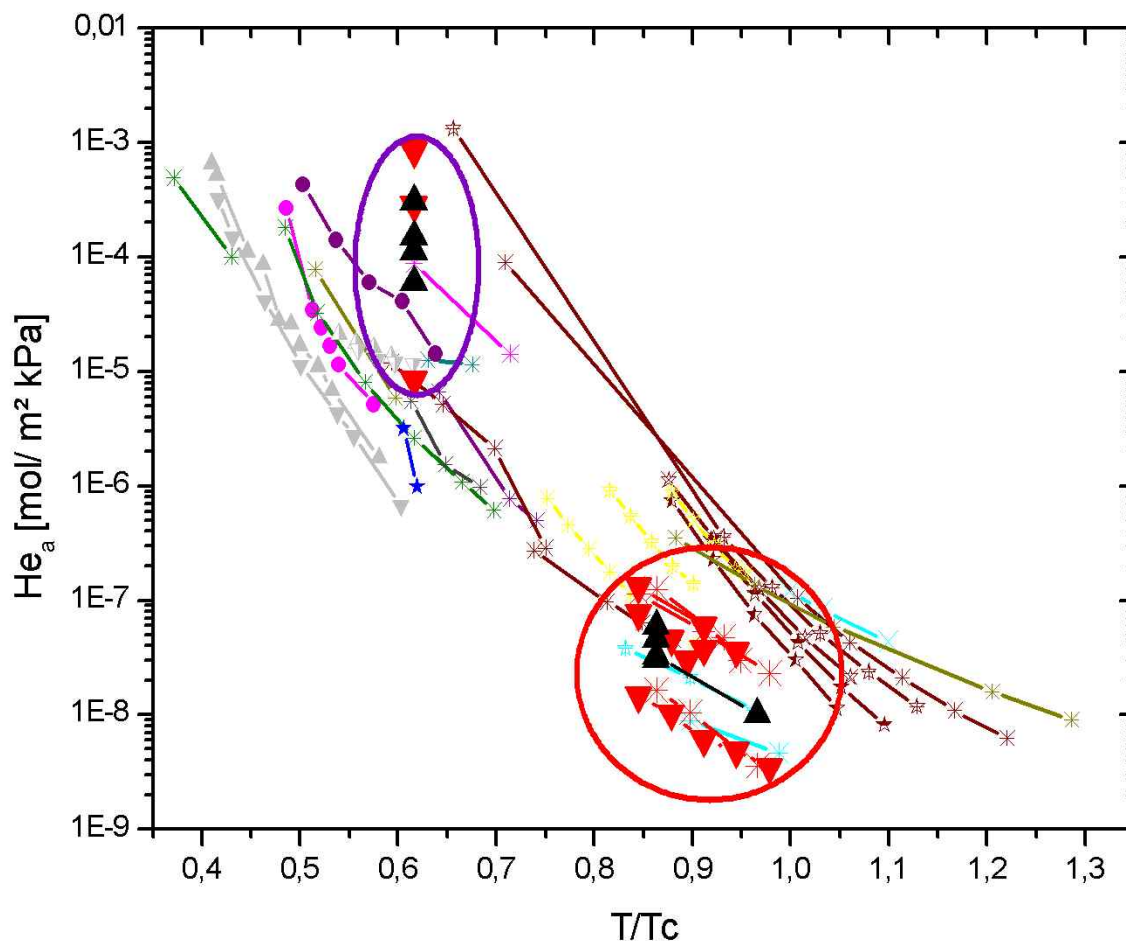
Kohle $v_p=0,664\text{cm}^3/\text{g}$ $S=1180\text{m}^2/\text{g}$	1,2-Dichlorpropan $[10,9*10^{-24}\text{cm}^3]$ 303 338 373 423 473	original 146 17,0 3,31 1,21 0,37	Zhang (2001)	
Aktivkohle	Toluen $[11,8*10^{-24}\text{cm}^3]$ 298,15 318,15 338,15 358,15 378,15	original 429 139,6 59,9 40,9 14,2	Ryu (2002)	0,8 0,4 0,16 0,08 0,035
Kohle ( $S=1170\text{m}^2/\text{g}$ )	Tetrachlormethan $[11,2*10^{-24}\text{cm}^3]$ 300,15 310,15 320,15 330,15	original 24,95 20,75 19,11 15,76	Shim (2003)	
Kohle ( $S=1170\text{m}^2/\text{g}$ )	Chloroform $[9,5*10^{-24}\text{cm}^3]$ 300,15 310,15 320,15 330,15	original 18,24 14,86 13,94 13,67	Shim (2003)	
<b>SBA-15</b>				
XLC-AS	$\text{SF}_6$ $[6,54*10^{-24}\text{cm}^3]$ 253,15K 273,15K 293,15K	berechnet 0,0643 0,0295 0,0183	Schreiber (2002)	
XLC-AS	$\text{CO}_2$ $[2,911*10^{-24}\text{cm}^3]$ 253,15K 273,15K 293,15K	berechnet 0,0328 0,0181 0,0094	Schreiber (2002)	
<b>Zeolith</b>				
offenes Porensystem ( $S=255,6\text{m}^2/\text{g}$ )	Pentan $[9,99*10^{-24}\text{cm}^3]$ 333 473 498 523 548 573	umgerechnet 23 0,027 0,011 0,0054 0,0028 0,0016	Ocakoglu (2003)	
offenes Porensystem ( $S=255,6\text{m}^2/\text{g}$ )	Hexan $[11,9*10^{-24}\text{cm}^3]$ 333 473 498 523 548 573	umgerechnet 340 0,091 0,033 0,013 0,006 0,003	Ocakoglu (2003)	
offenes Porensystem ( $S=255,6\text{m}^2/\text{g}$ )	Heptan $[13,7*10^{-24}\text{cm}^3]$ 473 498	umgerechnet 0,29 0,089	Ocakoglu (2003)	

	523 548 573	0,032 0,012 0,0055		
unzugängliches Porensystem (S=46,1m <sup>2</sup> /g)	Pentan [9,99*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 353 363 373 383 393	umgerechnet  0,036 0,021 0,013 0,0082 0,0052	Ocakoglu (2003)	
unzugängliches Porensystem (S=46,1m <sup>2</sup> /g)	Hexan [11,9*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 383 393 403 413 423	umgerechnet  0,042 0,025 0,015 0,0092 0,0064	Ocakoglu (2003)	
unzugängliches Porensystem (S=46,1m <sup>2</sup> /g)	Heptan [13,7*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 413 423 433 443 448	umgerechnet  0,04 0,023 0,014 0,0087 0,0079	Ocakoglu (2003)	
<b>Silikalit (AL/Si)</b>				
Silikalit S <sub>mikro</sub> =372m <sup>2</sup> /g	CO <sub>2</sub> [2,911*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 303,8K 313,8K 334,3K	berechnet  0,0445 0,0308 0,01614	Dunne (1996)	
Silikalit	SF <sub>6</sub> [6,54*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 304,9K 313,6K 332,4K	berechnet  0,3567 0,3552 0,121	Dunne (1996)	
Silikalit	N <sub>2</sub> [1,74*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 296,1K 334,6K 344,7K	berechnet  0,9949 0,00124 0,00101	Dunne (1996)	
Silikalit-1 V <sub>mikro</sub> =0,179cm <sup>3</sup> /g S <sub>mikro</sub> =372m <sup>2</sup> /g	N <sub>2</sub> O [3,03*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 273,15K 298,15K 323,15K 373,15K 398,15K	orginal  0,1309 0,05028 0,02191 0,00589 0,0334	Groen (2002)	
Silikalit-1 V <sub>mikro</sub> =0,179cm <sup>3</sup> /g S <sub>mikro</sub> =372m <sup>2</sup> /g	SF <sub>6</sub> [6,54*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 305	  0,173	Cao (2001)	
Silikalit-1 V <sub>mikro</sub> =0,179cm <sup>3</sup> /g S <sub>mikro</sub> =372m <sup>2</sup> /g	CO <sub>2</sub> [2,911*10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ] 305	  0,066	Cao (2001)	

## 6.6.2 Abbildungen zum $\text{He}_a$ der Adsorptionsisothermen verschiedener Gase an Adsorbentien



**Abb.6.6.5:** volle Symbole: Henry-Koeffizient  $\text{He}_a$  von  $\text{CHF}_3$ ,  
offene Symbole: Henry-Koeffizient  $\text{He}_a$  von  $\text{C}_2\text{F}_6$  und  
halboffene Symbole: Henry-Koeffizient  $\text{He}_a$  von  $\text{SF}_6$   
 an den AP ( $\text{AP}_{\text{lat}}$ ,  $\text{AP}_{\text{p-Cl}}$ ,  $\text{AP}_{\text{Tetra}}$  und N-CP), nativen SBA-15 (PLE und Goete) und vollständig  
 methylierten SBA-15-HMDS (PSG-HMDS)  
 (PSG-AS, XLC-AS) /Schreiber (2002)/



**Abb.6.6.6:** oben: Henry-Koeffizient  $He_a$  der Adsorptionsisothermen verschiedener Gase pro  $m^2$  Oberfläche ausgewählter Adsorbentien (Kohle, Zeolithe, SBA-15 und AP) in Abhängigkeit von  $T/T_c$   
siehe nächste Seite: Legende zu der Abbildung

(Autor, Adsorptiv und Adsorbens mit spezifischer Oberfläche)

unporöse Kohle /Do (2003)/, hochporöse Kohle /Shim (2003), Ryu (2002)/,

Zeolith Ocakoglu (2003), Cao (2001), Groen (2002)/,

SBA-15 (PSG-AS, XLC-AS) /Schreiber (2002)/

**eigene Experimente in roter und blauer Umrandung:** AP, SBA-15 (PLE, Goete) und SBA-15-HMDS (PSG-HMDS)

**unporöse Kohle**

Do P33

**S (m<sup>2</sup>/g)**  
(12,5m<sup>2</sup>/g)

—*— CO <sub>2</sub>	—*— N <sub>2</sub>	
—▲— Tetrachlormethan	—▼— Chloroform	
—*— Porpan	—*— Butan	—●— Benzen
—*— Ne	—*— Ar	—*— Kr

Do Kohle FT

(12,2m<sup>2</sup>/g)

—*— Methan	—*— Ethan	—*— Ethen
------------	-----------	-----------

Do Sterling MT

(7,7m<sup>2</sup>/g)

—★— SF <sub>6</sub>
---------------------

**hochporöse Kohle**

Shim Kohle

(1170m<sup>2</sup>/g)

—▲— Tetrachlormethan	—▼— Chloroform
----------------------	----------------

Ryo Kohle

(993m<sup>2</sup>/g)

—●— Toluol
------------

**Zeolith**

Ocac. offene Poren

(255,6m<sup>2</sup>/g)

—*— Pentan	—*— Hexan	—*— Heptan
------------	-----------	------------

Ocac. Poren zu

(46,1m<sup>2</sup>/g)

—*— Pentan	—*— Hexan	—*— Heptan
------------	-----------	------------

Cao Silikalit (AL/Si)

(372m<sup>2</sup>/g)

—*— SF <sub>6</sub>	—*— CO <sub>2</sub>
---------------------	---------------------

Dunne Silikalit (AL/Si)

(372m<sup>2</sup>/g)

—*— CO <sub>2</sub>	—*— SF <sub>6</sub>
---------------------	---------------------

Groen Silikalit (AL/Si)

(372m<sup>2</sup>/g)

—*— N <sub>2</sub> O
----------------------

**SBA-15**

Schreiber SBA-15

—*— PSG-AS CHF <sub>3</sub>	(909m <sup>2</sup> /g)
-----------------------------	------------------------

—★— XLC-AS SF <sub>6</sub>	(859m <sup>2</sup> /g)
----------------------------	------------------------

—*— XLC-AS CO <sub>2</sub>
----------------------------

**eigene Experimente**

**SBA-15**

—▼— PLE, Goete, PSG-HMDS CHF <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
--

**Adsorberpolymere**

AP<sub>lat</sub> AP<sub>p-Cl</sub> AP<sub>Tetra</sub> N-CP

—▲— CHF <sub>3</sub> C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> SF <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
---

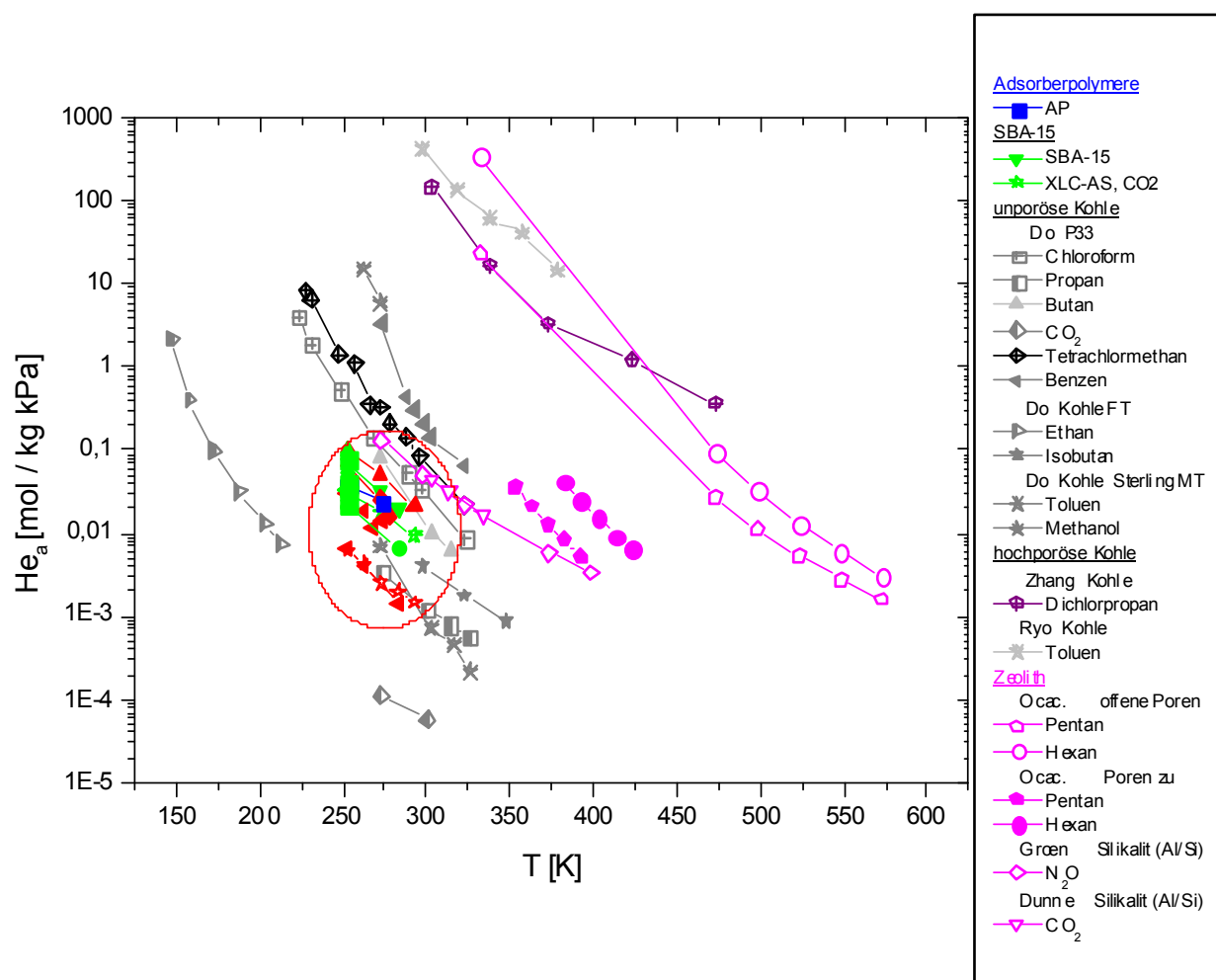


Abb.6.6.7:  $He_a$  der Adsorptionsisothermen verschiedener Gase an ausgewählten Adsorbentien (AP, SBA-15, SBA-15-HMDS, Kohlen und Zeolithe) in Abhängigkeit von der Temperatur

unporöse Kohle /Do (2003)/, poröse Kohle /Zhang (2001), Ryu (2002)/,

Zeolith Ocakogglu (2003), Cao (2001), Groen (2002), Dunne (1996)/

SBA-15 (XLC-AS) /Schreiber (2002)/

**eigene Experimente in roter Umrandung:** AP, SBA-15 (PLE, Goete) und SBA-15-HMDS (PSG-HMDS)

## 6.7 Anhang 7

Tab.6.7.1: Inkremente verschiedener Molekülgruppen zu  $F_j$ 

$F_j \text{ [(MPa)}^{1/2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$				
Gruppe j	Small	van Krevelen	Hoy	$\Delta E_i^v \text{ [kJ mol}^{-1}]$ van Krevelen und Hoftzyer
-CH <sub>3</sub>	438	420	303	9,63
>CH <sub>2</sub>	272	280	269	4,19
>CH-	57	140	176	0,419
>CH-CH <sub>3</sub>	495	560	479	(10)
>C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	686	841	672	(12,6)
-CH=CH-	454	444	497	8,374
>C=CH-	265	304	421	1,675
-C(CH <sub>3</sub> )=CH-	704	724	725	(11,3)
Phenyl	1500	1520	1400	28,5
p-Phenylene	1350	1380	1440	25,1
-Cl	552	471	420	13,0

Tab. 6.7.2 : Löslichkeitsparameter  $\delta$  ausgewählter Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung

Polymer i ( $x_{\text{DVB}} \text{ mol\%}$ )	Gruppe j	$F_i$ Small [(MPa) <sup>1/2</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$F_i$ Hoy [(MPa) <sup>1/2</sup> cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$M_i$ [g/mol]	$\rho_i$ (Monomer) [g/cm <sup>3</sup> ]	$\delta$ Small Hoy [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
Polystyren	Phenyl	1500	1400			
	>CH-	57	176			
	>CH <sub>2</sub>	272	269			
		$\Sigma 1829$	$\Sigma 1845$	104,2	0,89	15,6 15,8
Poly-DVB (100)	p-Phenylene	1350	1440			
	2(>CH-)	114	352			
	2(>CH <sub>2</sub> )	544	538			
		$\Sigma 2008$	$\Sigma 2330$	130,2	0,93	14,3 16,6
Poly-EVB (100)	p-Phenylene	1350	1440			
	>CH-	57	176			
	2(>CH <sub>2</sub> )	544	538			
	-CH <sub>3</sub>	438	303			
		$\Sigma 2389$	$\Sigma 2457$	132,2	0,90	16,2 16,7
DVB-EVB-CP (80,7)	p-Phenylene	1350	1440			
	>CH-	57	176			
	>CH <sub>2</sub>	272	269			
	0,8(>CH-)	45,6	140,8			
	0,8(>CH <sub>2</sub> )	217,6	215,2			

	0,2(>CH <sub>2</sub> )	54,4	53,8			
	0,2(-CH <sub>3</sub> )	87,6	60,6			
		Σ 2084,2	Σ 2355,4	130,6	0,92	14,7 16,6
DVB-EVB-CP (61,1)	p-Phenylen	1350	1440			
	>CH-	57	176			
	>CH <sub>2</sub>	272	269			
	0,6(>CH-)	34,2	105,6			
	0,6(>CH <sub>2</sub> )	163,2	161,4			
	0,4(>CH <sub>2</sub> )	108,8	107,6			
	0,4(-CH <sub>3</sub> )	175,2	121,2			
		Σ 2160,4	Σ 2380,8	131,0	0,91	15,1 16,6

**Tab.6.7.3:** Löslichkeitsparameter  $\delta$ , Dipolmoment  $\mu$  und Wasserstoffbindungs-Parameter  $\gamma$ , Löslichkeit im Wasser und Siedepunkte ausgewählter Porogene für die Herstellung der AP  
/Bandrup (1989)/

Porgen	$\delta$ (T=298K) [(MPa) <sup>1/2</sup> ]				$\mu/D$	$\gamma$	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O (T=298K) [g/l]	Kp [°C]
	$\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$				
Benzen (Benz)	18,8	18,4	0	2,9	0	0	0,7	80,1
Chloroform (Chlo)	19,0	17,8	2,5	6,1	1,2	1,5	8,0	61,2
Cyclohexan (CH)	16,8	16,8	0	0	0	0	unlöslich	80,0
Cyclohexanol (CHol)	23,3	17,4	4,1	13,5	1,7	18,7	36,0	160,0
Cyclohexanon (CHon)	19,8	17,8	7,0	7,0	3,0	11,7	10,0	155,0
1,2-Dichlorethan (Dicl)	20,1	18,8	5,3	4,1	1,8	1,5	8,0	83,0
Essigsäurebutylester (BA)	17,4	15,8	3,7	6,3	1,8	8,8	10,0	126,0
Heptan (Hep)	15,1	15,1	0	0	0	0	schwer löslich	98,4
Methylenchlorid	19,8	18,2	6,1	6,3	1,2	1,5	16,0	40,0
Tetrachlormethan (Tet)	17,6	17,8	0	0	0	0	0,8	76,0
Toluol (Tol)	18,2	18,0	1,4	2,0	0,4	4,5	0,5	110,6
Xylol (Xyl)	18,0	17,8	1,0	3,1	0,4	4,5	unlöslich	Ca. 141



## 7 Symbolverzeichnis

### • Probenbezeichnung der Adsorberpolymere

A-CP	Ausgangspolymere für die Nachvernetzung
Amberlite XAD-4	AP <sub>com</sub> (Rohm und Haas)
AP	Adsorberpolymere
AP <sub>com</sub>	in der Technik hergestellte AP
AP <sub>DiCl</sub>	in Gegenwart von 1,2-Dichlorethan hergestellte chlorhaltige latent poröse AP
AP <sub>lat</sub>	latent poröse AP
AP <sub>NPMI</sub>	latent poröse AP mit N-Phenylmaleimid
AP <sub>p-Cl</sub>	latent poröse AP mit p-Chlorstyren
AP <sub>Sty</sub>	gering vernetzte AP mit Styren
AP <sub>Theta</sub>	unter Theta-Bedingungen hergestellte latent poröse AP
AP <sub>Tetra</sub> ⊕	unter Theta-Bedingungen, in Gegenwart von Tetrachlormethan hergestellte chlorhaltige latent poröse AP
CP	Copolymer
N-CP	nachvernetzte A-CP
SM	Festphasenmaterial
Styren-DVB-EVB-CP <sub>DiCl</sub>	in Gegenwart von 1,2-Dichlorethan hergestellte gering vernetzte AP mit Styren
Styren-DVB-EVB-CP <sub>3Cl</sub>	in Gegenwart von Trichlorethylen hergestellte gering vernetzte AP mit Styren
Styren-DVB-EVB-CP <sub>4Cl</sub>	in Gegenwart von Tetrachlorethylen hergestellte gering vernetzte AP mit Styren
Styren-DVB-EVB-CP <sub>Tetra</sub>	in Gegenwart von Tetrachlormethan hergestellte chlorhaltige gering vernetzte AP mit Styren
Lewatit EP60	AP <sub>com</sub> (Bayer AG)
Lewatit EP61	AP <sub>com</sub> (Bayer AG)
Lewatit EP63	AP <sub>com</sub> (Bayer AG)
Y77	Vorstufe zu Lewatit EP63

• **Probenbezeichnung der Silikagele**

MCM-41	hochporöse Silikagele mit kleinen Poren
SBA-15	hochporöse Silikagele mit großen Poren
SBA-15 (nativ)	natives SBA-15
SBA-15 (methyliert)	vollständig methyliertes SBA-15
SBA-15-HMDS	vollständig methyliertes SBA-15

• **Abkürzungen der verwendeten chemischen Substanzen**

AIBN	2,2'-Azo-di-isobutyronitril
AlCl <sub>3</sub>	Aluminiumtrichlorid
BA	Butylacetat
Cl <sub>aromatisch</sub>	aromatisch gebundenes Chlor im p-Chlorstyren
Cl <sub>aliphatisch</sub>	aliphatisch gebundenes Chlor
CHF <sub>3</sub>	Trifluormethan
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	Hexafluorethan
DVB	Divinylbenzen
EVB	Ethylvinylbenzen
F-C-Kat	Friedel-Crafts-Katalysator
F-C-Alkylierung	Friedel-Crafts-Alkylierung
HMDS	Hexamethyldisilazan
H <sub>2</sub> O	Wasser
N <sub>aliphatisch</sub>	Stickstoff in den Isobutyronitril-Gruppen
NPMI	N-Phenylmaleimid
MCH	Methylcyclohexan
O <sub>aliphatisch</sub>	aliphatisch gebundener Sauerstoff im N-Phenylmaleimid
p-Clsty	p-Chlorstyren
N <sub>2</sub>	Stickstoff
SF <sub>6</sub>	Schwefelhexafluorid
SnCl <sub>4</sub>	Zinntetrachlorid
Tol	Toluen

• **Stoffmengenanteile und Konzentrationen**

$c_{\text{INI}}$	bzw.	$c_{\text{AIBN}}$	Initiatorkonzentration (2,2'-Azo-di-isobutyronitril)
$c_{\text{ALCL}_3}$			Konzentration an Aluminiumtrichlorid
$c_{\text{eq}}$			Gleichgewichtskonzentration
$c_{\text{NaCl}}$			Konzentration an Natriumchlorid
$c_0$			Ausgangskonzentration der Lösung vor Versuchsbeginn
$c_{\text{Phenol}}$			Konzentration an Phenol
$c_{\text{SnCl}_4}$			Konzentration an Zinntetrachlorid
$c_{\text{Stab}}$			Stabilisatorkonzentration
$m_{\text{Stab}}$			Masse an Stabilisator
$n_{\text{NaCl}}$			Stoffmengenanteil an NaCl
$x_{\text{CM}}$			Stoffmengenanteil an Comonomer
$x_{\text{DiCl}}$			Stoffmengenanteil an 1,2-Dichlorethan
$x_{\text{DVB}}$			Stoffmengenanteil an Divinylbenzen
$x_{\text{EVB}}$			Stoffmengenanteil an Ethylvinylbenzen
$x_{\text{IBN}}$			Stoffmengenanteil an Isobutyronitril-Gruppen
$x_{\text{Lm2}}$			Stoffmengenanteil an Lösungsmittel 2
$x_{\text{NPMI}}$	bzw.	$x_{\text{p-Cl}}$	Stoffmengenanteil N-Phenylmaleimid bzw. p-Chlorstyren
$x_{\text{Styren}}$			Stoffmengenanteil an Styren
$x_{\text{Tetra}}$			Stoffmengenanteil an Tetrachlormethan
$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$			Volumenkonzentration der wässrigen Phase
$w_{\text{Cl}}$	bzw.	$w_{\text{N}}$	Chlorgehalt bzw. Stickstoffgehalt
$w_{\text{O}}$			Sauerstoffgehalt

• **Abkürzungen**

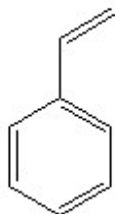
$a_{\text{eq}}$	Gleichgewichtsbeladung
$a_{\text{max}}$	maximale Beladung bzw. Speicherkapazität
ASTM-Methode	Methode zur Bestimmung der IZ
B	Eindringgeschwindigkeit
BET	Brunauer, Emmett und Teller
$\alpha$	Polarisierbarkeit
dm	Masseverlust
$\delta$	Löslichkeitsparameter
$\varepsilon$	relative Dielektrizitätszahl
$He_a$	Henry-Koeffizient der Adsorption
IZ	Jodzahl

$K_A$	Gleichgewichtskonstante
$K_F^g$ , $K_F$ und $1/n$	Freundlich-Konstanten
$K_L$	Langmuir-Konstante
$K_p$	Siedepunkt
$m_A$	Einwaagen an Adsorbens
$N$	Anzahl der Messpunkte
$P$	Porogen für die Herstellung der AP
$p$	Adsorptivdruck
$p_C$	kritischer Druck
$p/p_0$	Relativdruck
$p_0$	Sättigungsdruck in der Bulk-Phase
Plurionics	Porenbildnern für die Herstellung der SBA-15
$Q$	Quellgrad
$Q_{\max}$	maximale Quellung
$q_{\max}$	maximale Bedeckung der Oberfläche mit Adsorpt
$q_{\exp}$	experimentell ermittelte Bedeckung
$q_m$	experimentell ermittelte Grenzadsorptionskapazität bei $c_{eq} \rightarrow \infty$
$q_0$	theoretische maximale Bedeckung
$\gamma$	Oberflächenspannung
$\sigma$	Bedeckungsgrad
$R$	Korrelationskoeffizient
$r_K$	Porenradius
$S$	spezifische Oberfläche
$\Delta S$	Änderung der spezifischen Oberfläche
$S_{\text{ads}}$	Oberfläche mit Monoschicht an Adsorpt
$S_{\text{frei}}$	freie Oberfläche
$T$	Temperatur
$T_C$	kritische Temperatur
$T/T_C$	reduzierte Temperatur
$\Theta$	Theta-Temperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
$T_H$	kritische Hysteresetemperatur
$T_1$	Temperatur bei Masseverlust durch Lösungsmittelrückstände
$T_{\text{Beginn}}$	Temperatur bei Beginn der Zersetzung der AP
$T_{\max}$	Temperatur bei maximaler Zersetzung der AP
$V_p$	Porenvolumen
$V_p(\text{Mikro, Meso und Makro})$	Mikro-, Meso- und Makroporenvolumen
$w_p$	Porengröße

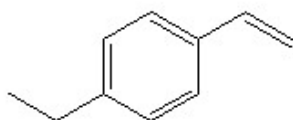
## 8 Strukturverzeichnis

- Monomere und Initiator

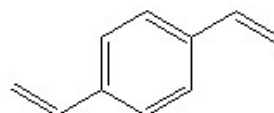
**Styren**  
 $C_8H_8$



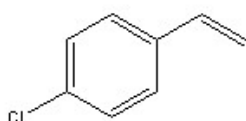
**Ethylvinylbenzen**  
 $C_{10}H_{12}$



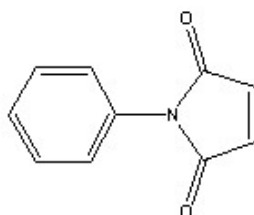
**Divinylbenzen**  
 $C_{10}H_{10}$



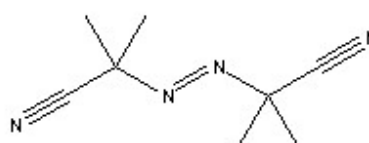
**p-Chlorstyren**  
 $C_8H_7Cl$



**N-Phenylmaleimid**  
 $C_{10}H_7NO_2$

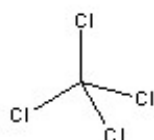


**Initiator : AIBN**  
**2,2'-Azo-di-isobutyronitril**  
 $C_8H_{12}N_4$

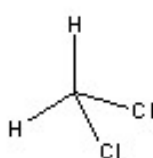


- Chloralkylierungsmittel

**Tetrachlormethan**  
 $CCl_4$



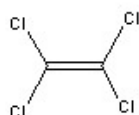
**Dichlormethan**  
 $CH_2Cl_2$



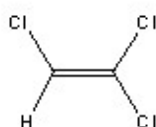
**1,2-Dichlorethan**  
 $C_2H_4Cl_2$



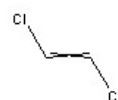
**Tetrachlorethylen**  
 $C_2Cl_4$

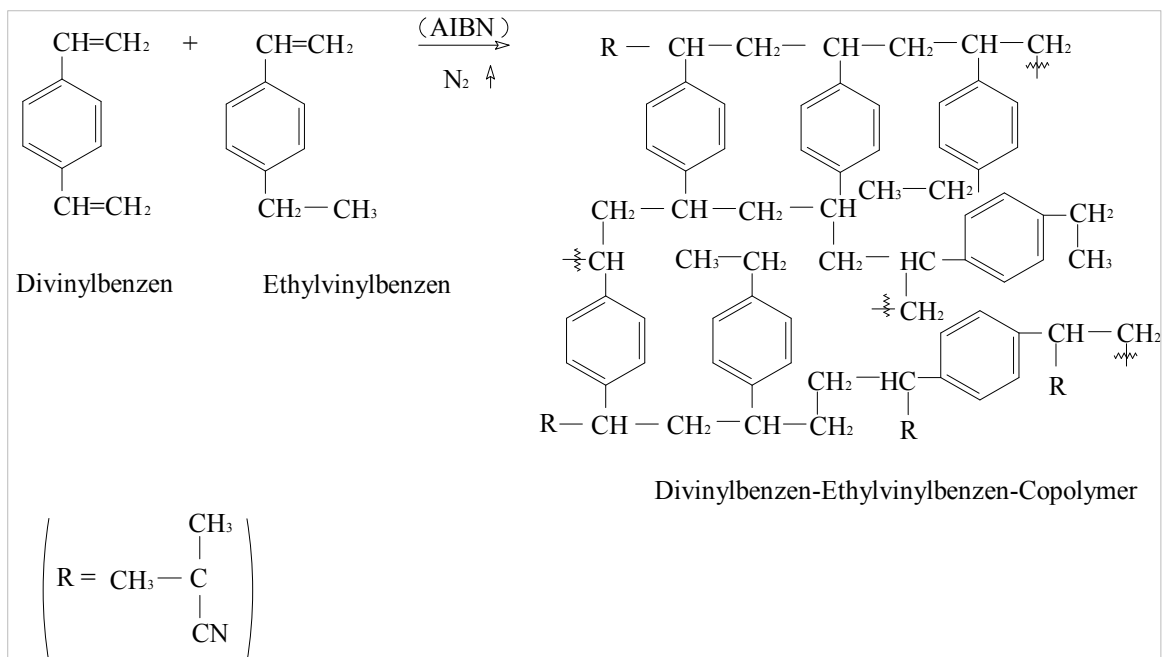


**Trichlorethylen**  
 $C_2HCl_3$

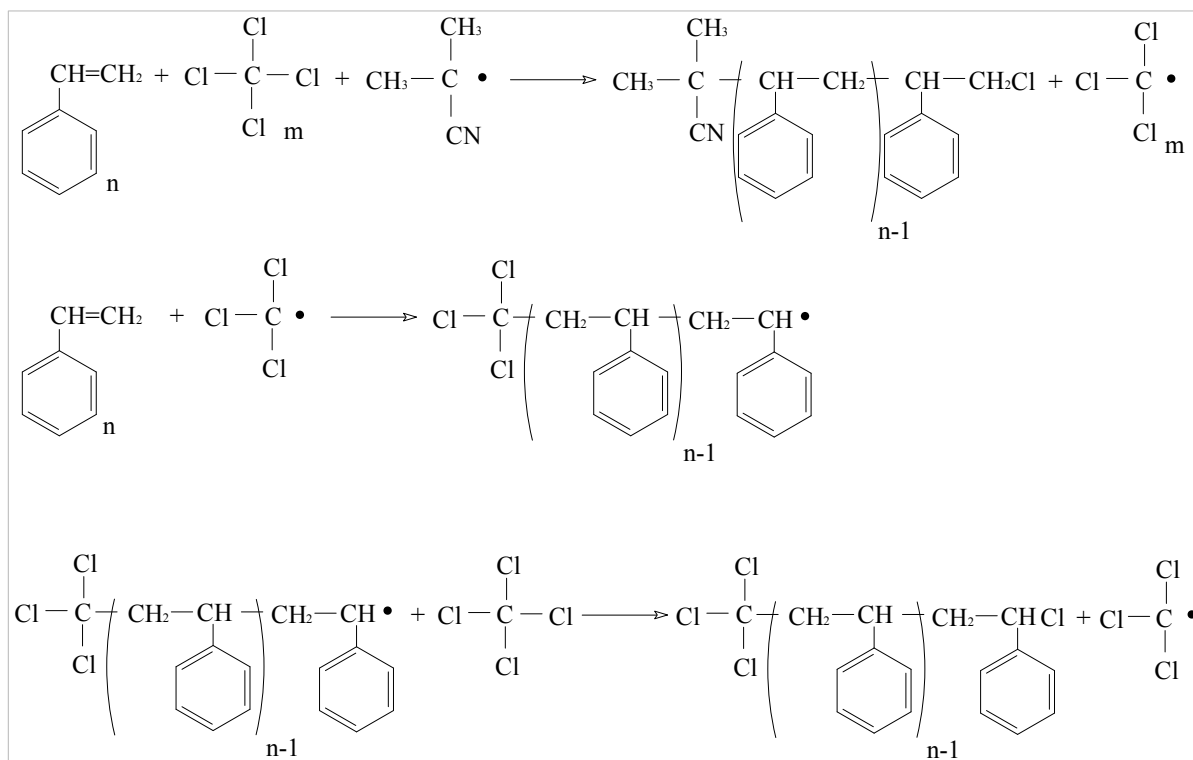


**1,2-Dichlorethylen**  
 $C_2H_2Cl_2$

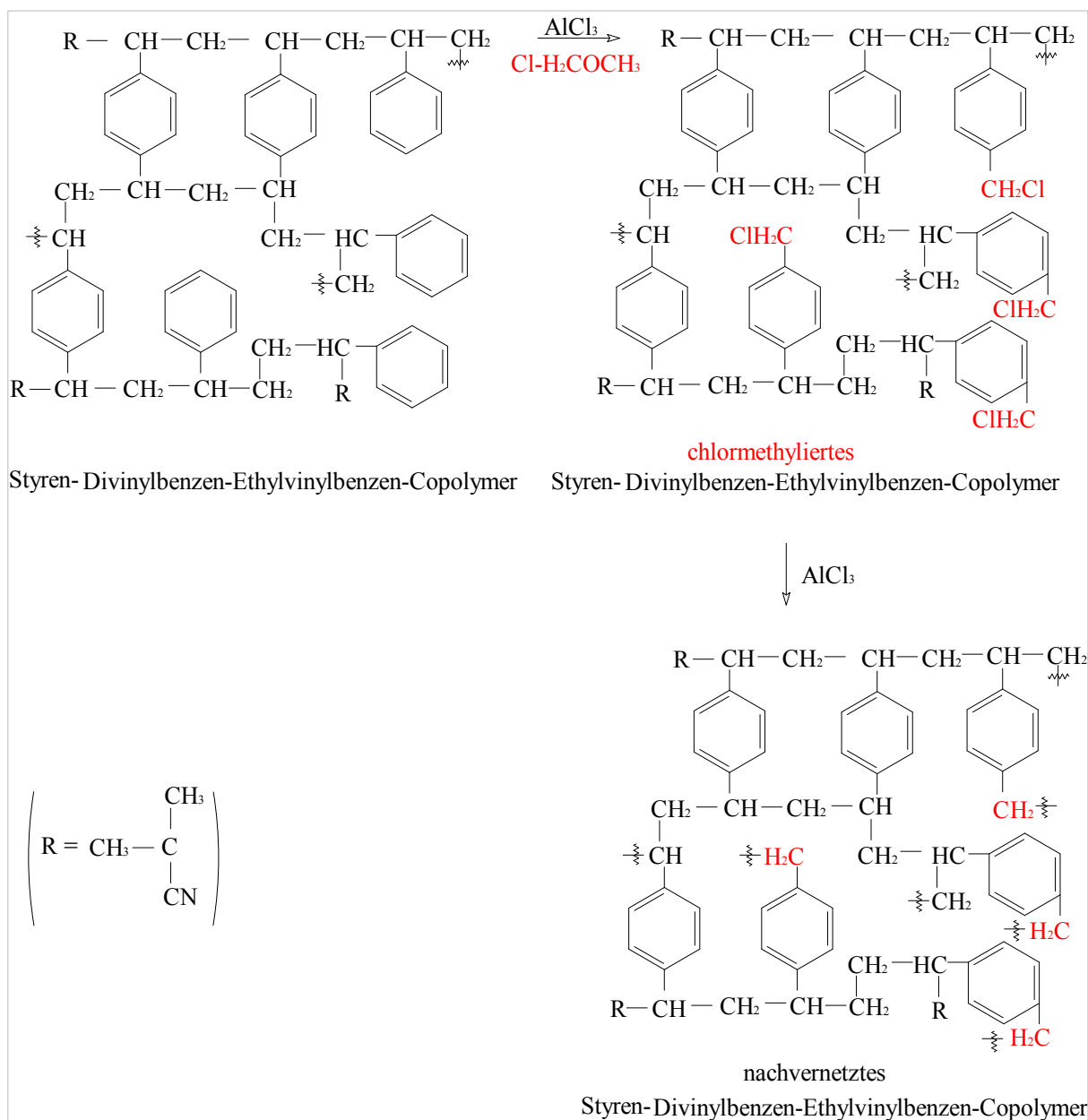




**Abb.8.1:** Einfaches Reaktionsschema zur Darstellung von Divinylbenzen-Ethylvinylbenzen-Copolymeren (DVB-EVB-CP)



**Abb.8.2:** Einfaches Reaktionsschema zur radikalischen Polymerisation von Styren in Gegenwart von Tetrachlormethan



**Abb.8.3:** einfaches Reaktionsschema zur Chlormethylierung und Nachvernetzung des Styren-DVB-EVB-CP mit Monochlordimethylether

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Sylvia Reinhardt
Geburtsdatum	23. August 1964
Geburtsort	Berlin
Familienstand	ledig, zwei Kinder

## Schulausbildung / Lehre / Studium

- 1971-1981 Polytechnische Oberschule in Berlin
- 1981-1983 Lehre zur Damenmaßschneiderin
- 1984-1986 Abiturlehrgang in der Abendschule
- 1986-1987 Lehre zur Chemiefacharbeiterin
- 1988-1993 Studium der Chemie an der HU Berlin

## Berufsweg

- 1983-1986 Damenmaßschneiderin im Modosalon
- 1986-1987 Hilfslaborantin in der Akademie der Wissenschaften
- 1987-1988 Chemiefacharbeiterin in der Akademie der Wissenschaften
- 1993-1997 Promotionsstipendium der Deutsche Bundesstiftung Umwelt
- 1996, 1998 Geburt der Kinder, Erziehungszeit
- 1997-1998 Anschlussstipendium der Fazit-Stiftung
- 2001-2003 Wissenschaftliche Mitarbeiterin von Herrn Prof. G. H. Findenegg an der TU Berlin